



Etude de films ultraminesces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO₂

Mohamed Souheib Chebil

► To cite this version:

Mohamed Souheib Chebil. Etude de films ultraminesces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO₂. Physique [physics]. Université du Maine, 2013. Français. NNT : 2013LEMA1022 . tel-01151741

HAL Id: tel-01151741

<https://theses.hal.science/tel-01151741>

Submitted on 13 May 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Mohamed Souheib CHEBIL

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de **Docteur de l'Université du Maine**
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matière, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Discipline : Physique

Spécialité : Physico-chimie des matériaux

Unités de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans
Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne

Soutenue le 28 Octobre 2013 à l'Université du Maine, Le Mans, France

Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO₂

JURY

Rapporteurs :	Yves Holl , Professeur, Université de Strasbourg Jean Paul Chapel , Chargé de recherche, HDR, Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux
Examineurs :	Jean François Pilard , Professeur, Université du Maine, Le Mans
Directeur de Thèse :	Alain Gibaud , Professeur, Université du Maine, Le Mans
Co-directeur de Thèse :	Yves Grohens , Professeur, Université de Bretagne Sud, Lorient
Co-encadrant de Thèse :	Gillaume Vignaud , Maître de conférences, Université de Bretagne Sud, Lorient

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse, le professeur **Alain Gibaud** dont la confiance, les encouragements et le soutien n'ont jamais failli. Je lui dois une rare qualité d'accompagnement dans ce travail de transformation de mes connaissances et de mes représentations.

Je remercie également le professeur **Yves Grohens**, mon codirecteur de thèse, pour sa disponibilité, ses conseils, pour la pertinence de ses remarques et ses réponses aux nombreuses interrogations rencontrées.

Je remercie également monsieur **Guillaume Vignaud**, mon encadrant de thèse, qui a toujours su me soutenir aux moments appropriés et m'a accompagné durant ce travail de thèse. Je le remercie pour tout le savoir-faire qu'il m'a apporté.

Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance anticipées à messieurs les **Membres du Jury** qui ont porté de l'intérêt à mon travail et qui ont accepté de lire mon rapport et dont les remarques et les commentaires seront d'un apport inestimable.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé à ce travail. Je remercie en particulier monsieur **Oleg Konovalov** pour sa disponibilité, ses conseils et toutes les compétences qu'il détient et qu'il a su me transmettre durant nos manipulations à la ligne **ID10** de l'**ESRF**.

Ma reconnaissance va de même à tous les membres du groupe Nano-Fonctionnalisation. Je réserve une place particulière à **Nicolas Delorme**, mon collègue de bureau, avec qui les échanges le long de ma thèse m'ont beaucoup aidé.

Enfin, à titre plus personnel, je tiens à remercier **Thomas Bauvier**, **Jayanta Bal**, **Mathieu Edely**, **David Siniscalco**, **Doried Ghader**, **Jeannette Lemoine** et tous mes collègues de l'**IMMM** et du laboratoire **PEC** pour les moments que nous nous sommes partagés au cours de ces trois ans de thèse.

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier in-situ et ex-situ l'interaction du dioxyde de carbone (CO_2) avec les films minces de polystyrène et les surfaces par deux techniques principales : la réflectivité des rayons X (RRX) et l'ellipsométrie.

Dans cette thèse, nous abordons l'étude des propriétés physiques de films de polystyrène (PS) à l'état confiné (films minces) et leur évolution lors de leur exposition à du CO_2 sous pression. Nous démontrons par RRX et par ellipsométrie sur les mêmes films que la densité et l'indice de réfraction augmentent quand l'épaisseur du film diminue. Nous confirmons la diminution de T_g pour des films de PS d'épaisseur inférieure à 70 nm selon la loi empirique de Keddie [1]. Ces deux résultats pourraient signifier que les films ultraminces présentent une certaine organisation des chaînes.

Nous abordons ensuite le comportement des films ultra minces de PS exposés à du CO_2 en fonction de la pression de CO_2 par réflectivité de rayons X (RRX) faite au rayonnement synchrotron (ESRF ligne ID10B). Nous suivons in-situ le gonflement et le dégonflement du film mince d'épaisseur 7 nm lors de la pressurisation et la dépressurisation du CO_2 . Par calcul de l'évolution de la densité électronique dans le film, nous mettons en évidence l'existence d'une pression de transition vitreuse P_g et d'un gonflement rémanent lié à la présence de molécules de CO_2 piégées dans le film [2].

Nous proposons par la suite une étude ex-situ par RRX du gonflement et de l'évolution au cours du temps des films de PS gonflés. Nous observons que les films minces présentent une plus grande capacité de gonflement et dégonflement au cours du temps par opposition aux films plus épais. Nous constatons que ce phénomène est fortement dépendant du taux de dépressurisation. En effet, nous constatons que la dépressurisation rapide renforce considérablement, non seulement le gonflement du film, mais aussi son dégonflement au cours du temps. Nous mettons alors en évidence que le taux de dépressurisation régit clairement l'état final des films gonflés, à savoir l'état métastable ou l'état vitreux.

Finalement, nous étudions l'influence du gonflement du film par le CO_2 sur l'évolution de la température de transition vitreuse. Cette étude est effectuée principalement par ellipsométrie. Nous montrons que ces films qui ne présentaient qu'une valeur unique de T_g avant exposition, présentent après exposition trois valeurs de T_g . En suivant l'évolution de l'épaisseur de ces films gonflés en fonction de la température, nous proposons des réponses qui peuvent expliquer les différentes T_g observées. En outre, nous mettons en évidence l'existence du CO_2 stocké dans les films. Après un recuit au dessus de 150°C , les films reprennent le même comportement qu'avant exposition au CO_2 qui est loin d'être l'état d'équilibre du polymère massif. Nous confirmons par ce fait l'existence de fortes forces de rappel dans les films ultraminces qui les ramènent vers leurs états initiaux de non équilibre. Ce résultat est à rapprocher de celui concernant l'évolution de la T_g due au confinement dans les films ultraminces avant exposition.

Mots clés :

Film ultramine de polystyrène, réflectivité des rayons X, ellipsométrie, densité électronique, indice de réfraction, température de transition vitreuse, exposition à du CO_2 , gonflement et stockage du CO_2 .

Références :

- [1] Keddie et al. *Europhysics Letters*, (1994), 27, 59-64.
- [2] **M. Souheib Chebil**, G. Vignaud, Y. Grohens, O. Konovalov, M. K. Sanyal, T. Beuvier and A. Gibaud; *Macromolecules*, 2012, 45, 6616.

Abstract

The aim of this work is to study in-situ and ex-situ interaction of carbon dioxide (CO₂) with thin films of polystyrene and surfaces by two main techniques: the X-ray reflectivity (XRR) and ellipsometry.

In this thesis, we address the study of the physical properties of polystyrene films (PS) in the confined state (thin films) and their evolution when exposed to CO₂ pressure. We demonstrate by XRR and ellipsometry in the same films that the density and the refractive index increase when the film thickness decreases. We confirm the decrease of T_g for PS films of thickness less than 70 nm according to the empirical law of Keddie [1]. Both results could mean that ultrathin films have a certain organization of channels.

We then discuss the behavior of PS ultra thin films exposed to CO₂ as a function of CO₂ pressure by XRR made at synchrotron radiation (ESRF ID10B line). We monitor in situ the swelling and deswelling of the 7 nm thin film thickness upon pressurization and depressurization of CO₂. By calculating the evolution of the electron density in the film, we highlight the existence of a glass transition pressure P_g and a residual swelling due to the presence of CO₂ molecules trapped inside the film [2].

We propose then an ex-situ XRR study of swelling and kinetic of deswelling for PS swollen films. We observe that the thin films have a higher swelling and deswelling capacity compare to the thicker films. We note that this phenomenon is highly dependent to the depressurization rate. Indeed, we find that the rapid depressurization greatly enhances not only the swelling of the film, but also its deswelling over time. We then highlight that the rate of depressurization clearly governs the final state of swollen films, to say the metastable state or glassy state.

Finally, we study the effect of film swelling by CO₂ on the evolution of the glass transition temperature. This study is carried out mainly by ellipsometry. We show that these films which showed only a single T_g value before exposure, after exposure has three values of T_g completely independent of film thickness. By following the thickness evolution of these swollen films as a function of temperature, we offer answers that can explain the different T_g values observed. In addition, we highlight the existence of CO₂ stored in these films. After annealing above 150 ° C, the films show the same behavior as before exposure to CO₂ which is far from the equilibrium state of the bulk polymer. We confirm therefore the existence of strong restoring forces in ultrathin films that bring them back to their initial states of non-equilibrium. This result presents similarities to that concerning the evolution of the T_g due to confinement in ultrathin films before exposure.

Key words:

Polystyrene ultrathin film, X-ray reflectivity, ellipsometry, electron density, refractive index, glass transition temperature, CO₂ exposure, swelling and CO₂ storage.

References:

- [1] Keddie et al. *Europhysics Letters*, (1994), 27, 59-64.
- [2] **M. Souheib Chebil**, G. Vignaud, Y. Grohens, O. Konovalov, M. K. Sanyal, T. Beuvier and A. Gibaud; *Macromolecules*, 2012, 45, 6616.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	15
Chapitre I : Etat de l’art	21
I-1-Introduction	23
I-2-Transition vitreuse du polystyrène	24
I-2-1-Etude du polystyrène massique	24
<i>I-2-1-a- Définition de la Tg dans les polymères</i>	24
<i>I-2-1-b- Valeur de la Tg pour du polystyrène massique</i>	26
<i>I-2-1-c- Evolution de la Tg massique en fonction de la masse moléculaire du Polystyrène</i>	28
<i>I-2-1-d- Evolution de la Tg en fonction de la plastification</i>	29
I-2-2-Etude des polymères en films minces	31
<i>I-2-2-a- Du polymère massique au film mince</i>	31
i- Expérience des plaques de polymères en dessous de T.....	32
ii- Démouillage de films minces de polymère en dessous de Tg.....	33
iii- Réduction de la Tg dans les films minces : premières expériences de Keddie.....	34
<i>I-2-2-b- Principaux paramètres influençant la Tg des films minces</i>	36
i- Rôle des interactions interfaciales.....	36
ii- Effet de l’isomérisie : polymère stéréorégulier.....	39
<i>I-2-2-c Structuration des films minces</i>	40
I-3- Etude de polystyrène en interaction avec le CO₂	44
I-3-1-Propriété du CO₂ dans l’état supercritique	44
I-3-2-Etude de polymères massiques exposés	46
<i>I-3-2-a- Solubilité et sorption du CO₂ dans un polymère</i>	47
<i>I-3-2-b- Phénomène de gonflement des polymères massiques et hystérésis entre la sorption et la désorption du CO₂ dans les polymères</i>	48
<i>I-3-2-c- Phénomène de plastification et évolution de la Tg dans les polymères massiques exposés à du CO₂</i>	52
I-3-3-Etude des polymères en films minces exposés	54

<i>I-3-3-a- Gonflement anormale des films minces de polymère et interprétations.....</i>	<i>55</i>
<i>I-3-3-c- Localisation du CO₂ dans les films minces exposés.....</i>	<i>58</i>
<i>I-3-3-d- Influence du CO₂ sur la Tg des films minces</i>	<i>59</i>
I-4- Conclusions, controverses et positionnement du sujet.....	61
Références.....	64

Chapitre II : Méthodes de fabrication et caractérisation des films minces.....73

II-1 Introduction.....75

II-2 Généralités sur la fabrication des films minces de polymère..75

II-2-1 Matériau utilisé : Le Polystyrène.....75

II-2-2 Nettoyage des plaquettes de silicium : traitement de surface du substrat76

II-2-2-a Nettoyage à l'éthanol et l'UV-Ozone.....77

II-2-2-b Traitement piranha.....77

II-2-2-c Traitement HF.....79

II-2-2-d Vérification de l'état de surface par mesure d'angle de contact.....80

II-2-3 Dépôt des films minces par Spin-Coating.....83

II-2-3-a Principe de fonctionnement du spin-coating.....83

II-2-3-b Théorie84

II-2-3-c Avantages et inconvénients du dépôt par spin-coating.....85

II-2-4 Rôle des solvants et affinités des polymères87

II-2-4-a Etat de l'art et théories.....87

i- Notion du « bon solvant ».....89

II-2-4-b Choix du solvant : une comparaison entre le Toluène et le Xylène dans la fabrication des films minces de PS.....91

i- Introduction.....91

ii- Préparations des solutions et des films minces.....92

iii- Résultats et discussion.....93

iv- Conclusion	94
II-3 Méthodes de caractérisation des films minces.....	94
II-3-1 Généralités communes aux deux techniques.....	95
<i>II-3-1-a Réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface.....</i>	<i>95</i>
<i>II-3-1-b Réflectivité de Fresnel</i>	<i>96</i>
<i>II-3-1-c Modèle de l'oscillateur de Lorentz et indice de réfraction.....</i>	<i>100</i>
II-3-2 La réflectivité des rayons X.....	103
<i>II-3-2-a Définition de la réflexion spéculaire.....</i>	<i>103</i>
<i>II-3-2-b Réflectivité d'une onde X sur une surface.....</i>	<i>104</i>
i- Indice de réfraction.....	106
ii- Angle de réflexion totale θ_c	108
<i>II-3-2-c Réflectivité d'une onde X sur une couche.....</i>	<i>112</i>
i- Théorie dynamique et formalisme matriciel	112
ii- Application à la réflectivité d'une seule couche sur un substrat.....	114
<i>II-3-2-d Appareillage : Réflectomètre Empyrean</i>	<i>115</i>
II-3-3 L'ellipsométrie.....	116
<i>II-3-3-a Réflexion de la lumière visible sur une surface et mesure ellipsométrique.....</i>	<i>117</i>
<i>II-3-3-b Principe de mesure.....</i>	<i>121</i>
<i>II-3-3-c Appareillage: Ellipsomètre spectroscopique UVISEL</i>	<i>122</i>
II-3-4 Avantages et inconvénients des deux techniques.....	124
II-4 Conclusion.....	126
<i>Références.....</i>	<i>127</i>

Chapitre III :Etude expérimentale de films minces de PS avant exposition au CO₂ : présentations, analyses et résultats.....	129
III-1 Introduction.....	131

III-2 Etude de l'évolution de la densité et de l'indice de réfraction dans les films minces de polystyrène	134
III-2-1 Détermination de l'épaisseur et la densité des films minces de PS par RRX	136
III-2-2 Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction des films minces de PS par ellipsométrie	144
III-2-3 Comparaison des résultats obtenus par ellipsométrie et RRX et relation entre l'indice de réfraction d'un film et sa densité électronique	149
<i>III-2-3-a Comparaison des épaisseurs mesurées</i>	<i>149</i>
<i>III-2-3-b Relation entre l'indice de réfraction mesuré par Ellipso et la densité du même film mesuré par RRX</i>	<i>151</i>
III-3 Détermination de la T_g du film mince et étude de son évolution en fonction de l'épaisseur	158
III-3-1 Etude de l'évolution de la T_g dans les films minces de PS par ellipsométrie	158
III-3-2 Etude de l'évolution de la T_g dans les films minces de PS par RRX	166
III-4 Corrélation des résultats et discussions	168
III-5 Conclusion	173
<i>Références</i>	<i>175</i>

Chapitre IV : Etude In-situ du gonflement de films minces de PS exposés à du CO₂ par réflectivité des rayons X	176
IV-1- Introduction	177

IV-2- Partie expérimentale : Présentation, résultats et discussions.....	179
IV-2-1- Matériaux utilisés et technique de mesure.....	179
IV-2-2- Résultats et discussions.....	181
<i>IV-2-2-a Influence de la pression de CO₂ sur l'analyse des données de RRX.....</i>	<i>181</i>
<i>IV-2-2-b Étude in situ de la pressurisation du CO₂ dans la cellule.....</i>	<i>184</i>
i- Evolution de l'épaisseur et le la densité électronique des films de PS.....	184
ii- Evidence de l'existence de la pression de transition vitreuse Pg (h)...	187
iii- Détermination de la densité électronique du CO ₂ dans le film.....	189
<i>IV-2-2-c Etude in situ de la dépressurisation du CO₂ de la cellule.....</i>	<i>193</i>
i- Dégonflement du film de PS et hystérésis entre le gonflement/dégonflement du film.....	193
ii- Evidence du stockage du CO ₂ dans le film et calcul de la quantité piégée.....	195
<i>IV-2-2-d Illustration de l'évolution du film lors de la pressurisation et de la dépressurisation du CO₂ dans la cellule.....</i>	<i>198</i>
IV-3 Conclusion.....	199
Références.....	201

Chapitre V : Etude du gonflement et de la cinétique de dégonflement des films minces exposés à du CO₂ supercritique.....	205
V-1- Introduction.....	206
V-2- Partie expérimentale : matériaux et techniques utilisés.....	207
V-3- Résultats et discussions.....	208
V-3-1-Gonflement des films minces de PS et quantité de CO₂ piégée dans les films.....	208

<i>V-3-1-a Effet de l'épaisseur initial sur le gonflement des films minces de PS.....</i>	<i>208</i>
<i>V-3-1-b Quantité de CO₂ piégée dans les films.....</i>	<i>213</i>
<i>V-3-1-c Effet de la vitesse de dépressurisation de la cellule sur le gonflement et sur la quantité de CO₂ piégée dans le film.....</i>	<i>216</i>
V-3-2 Evolution des films minces gonflés à leur retour à pression atmosphérique et température ambiante : cinétique de dégonflement de films.....	217
V-3-3 Discussions et Interprétations.....	221
V-4 Conclusion.....	224
<i>Références.....</i>	<i>226</i>

Chapitre VI : Evolution de la température de transition vitreuse des films gonflés au CO₂.....229

VI-1 Introduction230

VI-2 Résultats et discussions.....231

VI-2-1 Evolution de la T_g dans les films minces gonflés au CO₂.....231

VI-2-2 Evolution des films minces gonflés après recuit sous vides235

VI-3 Conclusion.....238

Références.....239

Conclusion générale et perspectives.....243

ANNEXE1 : Modèle de calcul des courbes mesurées par RRX du PS.....249

ANNEXE2 : Modèle de calcul des courbes mesurées par ellipsométrie du PS: modèle de Sellmeier.....255

ANNEXE3 : Publications.....261

Introduction générale

Pendant ces dernières années, de nombreux travaux de recherche se sont intéressés au phénomène de nanoconfinement. Ce dernier a intéressé massivement la communauté scientifique et industrielle. En effet, un polymère est dit nanoconfiné lorsque ses dimensions sont réduites jusqu'à atteindre les tailles caractéristiques qui le composent. L'une des formes du nanoconfinement est le film mince. En plus de la facilité avec laquelle on peut leur donner la forme de films minces, les polymères dans cette géométrie acquièrent des propriétés physiques originales. Pour ces raisons, les films minces de polymères sont utilisés dans beaucoup de domaines industriels [1-4] et se retrouvent aussi bien dans les objets de la vie courante que dans les technologies de pointe.

Suivant les applications, on peut se servir par exemple de leurs propriétés mécaniques facilement modifiables pour absorber des chocs [5] leurs propriétés électriques sont utilisées pour réaliser des isolants à l'échelle des composants de la microélectronique [6]. Il est également possible de moduler leur imperméabilité vis à vis de l'oxygène pour protéger les aliments [7] ou bien les objets chimiquement sensibles (écrans plats, écrans flexibles, ...). Si l'utilisation de couches polymères de taille micrométrique est courante, ces couches ne sont toutefois pas assez minces pour permettre la miniaturisation de certains systèmes. Or, quand on cherche à diminuer l'épaisseur de ces films, des propriétés anormales sont observées. Plusieurs investigations ont été menées pour suivre, comprendre et expliquer les raisons de ces déviations de propriétés. En particulier, la température de transition vitreuse et la densité des films minces de polymères sont deux paramètres caractéristiques dont l'évolution en fonction de l'épaisseur est toujours sujette à caution. L'interprétation de cette évolution reste encore un problème à résoudre en physique de la matière molle [8].

La mise en forme d'un polymère passe généralement par des processus complexes qui peuvent être assez coûteux et non écologiques (utilisation de solvant, moulage,...). L'utilisation du CO₂ liquide et supercritique a émergé comme une solution alternative aux solvants organiques qui sont généralement toxiques [9-11]. Chaque année, des grandes quantités de matières organiques et de solvants halogénés sont utilisées dans des procédés industriels [11]. Or, les préoccupations au sujet de l'environnement ont suscité la recherche d'alternatives écologiques. Le dioxyde de carbone est une alternative intéressante parce qu'il est abondant, non toxique et non inflammable [12]. En outre, de grands changements dans la densité du CO₂ supercritique peuvent être observés avec de faibles modifications de la pression et/ou la température. Le CO₂ offre l'avantage, de pouvoir gonfler, plastifier, et dissoudre sélectivement les composés. Les propriétés uniques de CO₂ ont été utilisées dans la modification de films polymères par extractions et imprégnations [12-13] et moussage [14]. Elles ont été aussi utilisées dans le revêtement [11], le séchage et le décapage de résine des films photosensibles en lithographie [9,15-16]

Pour ces raisons (i.e. l'intérêt des films minces dans la miniaturisation des systèmes ainsi que l'intérêt de l'utilisation du CO₂ comme une alternative écologique au solvant organique), il s'avère important d'étudier les effets induits par le CO₂ supercritique sur les films ultraminces. C'est autour de ce thème scientifique que se situe notre travail de thèse qui concerne l'étude de l'évolution de propriétés physiques dans les films ultraminces de polystyrène. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'évolution de l'épaisseur, de la densité électronique, de l'indice de réfraction et de la température de transition vitreuse par réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique avant et après exposition au CO₂ supercritique.

Notre travail se présente sous forme de six chapitres:

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique. Cette étude est composée de deux parties principales. Dans la première, nous présentons un bilan des études faites sur l'évolution de la température de transition vitreuse de polymères. Nous présentons d'abord les études faites sur la T_g du polystyrène massif puis sur le polystyrène en film mince. Dans la seconde partie, nous présentons les études effectuées sur le polystyrène en interaction avec CO_2 . Au terme de ce chapitre, nous synthétisons les différentes controverses liées à ces études.

Le chapitre II décrit la conception des films minces de polystyrène en premier lieu, nous présentons dans cette partie les matériaux ainsi que les méthodes de traitement de surface et les techniques de dépôt utilisées pour la fabrication des films minces. Ensuite, en deuxième lieu, nous décrivons les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse, à savoir la RRX et l'ellipsométrie.

Le chapitre III présente, dans un premier temps, notre étude de l'évolution de la densité et de l'indice de réfraction sur les mêmes films minces. Une corrélation entre la densité électronique obtenue par RRX et l'indice de réfraction obtenu par ellipsométrie est effectuée. Dans un second temps, nous suivons l'évolution de la T_g dans ces films en fonction de leur épaisseur par les deux techniques: la RRX et l'ellipsométrie.

Le chapitre IV aborde la façon dont les films ultraminces de polystyrène se comportent quand ils sont exposés à du CO_2 sous pression allant de 0 bar jusqu'à 80 bars. La réflectivité des rayons X (XRR) est utilisée pour suivre l'évolution du gonflement du film et de sa densité électronique. La quantité de CO_2 qui reste piégée à l'intérieur du film est déterminée à partir du calcul de la densité électronique.

Le chapitre V est consacré au suivi de l'effet de l'épaisseur initiale du film ainsi que le taux de dépressurisation de la cellule sur le gonflement des films minces après exposition au CO₂ supercritique. Les films gonflés étant dans un état de non équilibre, nous allons ensuite suivre la cinétique de dégonflement de ces films jusqu'à atteindre un état plus stable.

Le dernier **chapitre VI** s'intéresse à l'étude des films gonflés au CO₂. Deux objectifs principaux sont traités. Le premier est d'étudier par ellipsométrie l'évolution de transitions vitreuses détectées dans ces films après exposition au CO₂-sc. Le second objectif de ce chapitre est de suivre l'évolution de l'épaisseur et de la Tg dans les films gonflés après relaxation du film à la suite d'un recuit sous vide.

Références

- [1] Wilson, M. S.; Gottesfeld, S.; **Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes**, *J. Applied Electrochemistry* 1992, 22, 1-7.
- [2] Beard, P. C.; Mills, T. N.; **Extrinsic optical-fiber ultrasound sensor using a thin polymer film as a low-finesse Fabry-Perot interferometer**, *Applied Optics* (1996), 35, 663-675.
- [3] Jaszewski, R. W.; Schift, H.; Schnyder, B.; Schneuwly, A.; Groning, P.; **The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing**, *Applied Surface Science* (1999), 143, 301-308.
- [4] Scheer, H. C.; Schulz, H.; **A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography**, *Microelectronic Engineering* (2001), 56, 311-332.
- [5] C.L.Wu, Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich; **Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites**, *Comp. Sci. Tech.* 62 (2002) 1327.
- [6] F. Hussain, M. Hojiati, M. Okamoto, R.E. Gorga; Review Article: **Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview**, *Journal Of Composite Materials*, (2006), 40(17), Pp. 1511-1575.
- [7] B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J.-A.E. Månson, P. Fayet; **Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers**, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 7107.
- [8] Anderson, P. W.; **Through The Glass Lightly**, *Science* (1995), 267, 1615
- [9] DeSimone, J. M.; **Practical approaches to green solvents**, *Science* 2002, 297, 799-803.
- [10] Taylor, D. K.; Carbonell, R.; DeSimone, J. M.; **Opportunities for pollution prevention and energy efficiency enabled by the carbon dioxide technology platform**, *Annu. Rev. Energy Environ.* 2000, 25, 115-146.
- [11] Wells, S. L.; DeSimone, J.; **CO₂ technology platform: an important tool for environmental problem solving**, *Angew. Chem.* 2001, 40, 518-527.
- [12] Cooper, A. I.; **Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide**, *J. Mater.Chem.* 2000, 10, 207-234.
- [13] Kazarian, S. G.; **Applications of FTIR spectroscopy to supercritical fluid drying, extraction and impregnation**, *Appl. Spectrosc. Rev.* 1997, 32, 301-348.
- [14] Goel, S. K.; Beckman, E.; **Nucleation and growth in microcellular materials: supercritical CO₂ as foaming agent**, *J. AlChE J.* 1995, 41, 357-367.
- [15] Goldfarb, D. L.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; Simons, J. P.; Moreau, W.M.; Angelopoulos, M.; **Aqueous-based photoresist drying using supercritical carbon dioxide to prevent pattern collapse**, *J. Vac. Sci. Technol. B* 2000, 18, 3313-3317.
- [16] Weibel, G. L.; Ober, C. K.; **An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing**, *Microelectron. Eng.* 2003, 65, 145-152.

Chapitre I : Etat de l'art

I-1-Introduction	23
I-2-Transition vitreuse du polystyrène	24
I-2-1-Etude du polystyrène massif	24
<i>I-2-1-a- Définition de la Tg dans les polymères</i>	24
<i>I-2-1-b- Valeur de la Tg pour du polystyrène massif</i>	26
<i>I-2-1-c- Evolution de la Tg massif en fonction de la masse moléculaire du Polystyrène</i>	28
<i>I-2-1-d- Evolution de la Tg en fonction de la plastification</i>	29
I-2-2-Etude des polymères en films minces	31
<i>I-2-2-a- Du polymère massif au film mince</i>	31
i- Expérience des plaques de polymères en dessous de T	32
ii- Démouillage de films minces de polymère en dessous de Tg	33
iii- Réduction de la Tg dans les films minces : premières expériences de Keddie	34
<i>I-2-2-b- Principaux paramètres influençant la Tg des films minces</i>	36
i- Rôle des interactions interfaciales	36
ii- Effet de l'isomérisation : polymère stéréorégulier	39
<i>I-2-2-c Structuration des films minces</i>	40
I-3- Etude de polystyrène en interaction avec le CO₂	44
I-3-1-Propriété du CO₂ dans l'état supercritique	44
I-3-2-Etude de polymères massifs exposés	46
<i>I-3-2-a- Solubilité et sorption du CO₂ dans un polymère</i>	47

<i>I-3-2-b- Phénomène de gonflement des polymères massiques et hystérésis entre la sorption et la désorption du CO₂ dans les polymères</i>	48
<i>I-3-2-c- Phénomène de plastification et évolution de la Tg dans les polymères massiques exposés à du CO₂</i>	52
I-3-3-Etude des polymères en films minces exposés	54
<i>I-3-3-a- Gonflement anormale des films minces de polymère et interprétations</i>	55
<i>I-3-3-c- Localisation du CO₂ dans les films minces exposés</i>	58
<i>I-3-3-d- Influence du CO₂ sur la Tg des films minces</i>	59
I-4- Conclusions, controverses et positionnement du sujet	61
Références	64

I-1 Introduction

Ce chapitre bibliographique s'articule en deux grandes parties qui se déclinent chacune en deux sections :

Dans la première grande partie, nous présentons un bilan non exhaustif des études faites sur l'évolution de la température de transition vitreuse de polymères. Le polymère que nous avons étudié dans ce travail est le polystyrène atactique. De ce fait, nous nous sommes surtout focalisés sur les études faites sur ce polymère (PS) mais aussi sur d'autres polymères dont les propriétés se rapprochent de celles du PS. Nous présentons d'abord les études faites sur la Tg du polystyrène massique puis sur le polystyrène en film mince. Dans la première section qui concerne l'étude du PS massique, nous commençons par donner une définition générale de la Tg. Nous passons ensuite à la Tg du PS massique en nous intéressant à l'évolution de Tg en fonction de quelques paramètres tels que la masse moléculaire du polymère et la plastification qui est l'un des effets produit par l'injection de CO₂ supercritique dans le polymère. Dans la deuxième section qui concerne l'étude de la Tg dans les films minces de polymère, nous commençons par présenter les principales expériences qui ont marqué le passage des études entre les polymères massiques et les films minces. Ensuite, nous abordons le rôle des principaux paramètres influençant l'évolution de la Tg dans les films minces tels que l'effet des interactions interfaciales (effet enthalpique) et l'effet de l'isomérisation (stéréorégularité du polymère). Nous clôturons cette section par la présentation du phénomène d'élargissement de la Tg dû à la structuration des films minces.

Dans la deuxième grande partie, nous présentons les études effectuées sur le polystyrène en interaction avec le CO₂. Nous évoquons dans un premier temps les propriétés du CO₂ dans l'état supercritique. Nous entamons ensuite, dans une première section, l'étude du polymère massique en interaction avec le CO₂. Nous nous sommes intéressés en particulier

à la présentation de quelques modèles importants qui décrivent les interactions du polymère massif avec le CO_2 . Parmi les phénomènes observés lors de l'interaction entre polymère/ CO_2 nous abordons ceux du gonflement des polymères massifs, d'hystérésis entre la sorption et la désorption du CO_2 dans les polymères, de plastification et de l'évolution de la T_g . Dans une deuxième section, nous présentons des études plus récentes concernant les interactions des films minces du polymère avec le CO_2 . En particulier nous décrivons le phénomène de gonflement anormal des films minces et nous exposons les interprétations actuelles de cet effet. Nous constatons, ensuite, les différentes controverses liées à la localisation du CO_2 dans les films minces gonflés. Nous finissons par la présentation de l'influence du CO_2 sur l'évolution de la transition vitreuse des films minces de polymères.

I-2 Transition vitreuse du polystyrène

I-2-1 Etude du polystyrène massif

I-2-1-a Définition de la T_g dans les polymères

La transition vitreuse est caractérisée par le passage de l'état vitreux (état solide cassant) à un état caoutchoutique. Elle a lieu à une température donnée dite température de transition vitreuse (T_g).

La définition de la transition vitreuse n'est pas aisée; elle peut être formulée à partir de différents points de vue : aspect thermodynamique, aspect structural, aspect cinétique,... . Tous ces aspects sont en réalité complémentaires. Nous nous appuyerons sur la référence [1] pour caractériser la transition vitreuse.

Dans le cas d'un polymère cristallin, lors d'un apport de chaleur continu, sa température s'élève progressivement jusqu'au point de fusion. La température reste alors constante jusqu'à ce que le polymère soit complètement fondu. En effet, durant le changement

de phase, toute l'énergie absorbée par le matériau sert uniquement à converger vers une structure moléculaire désordonnée propre à l'état liquide et non à augmenter sa température.

Dès que le polymère est entièrement fondu, sa température peut de nouveau augmenter sous l'effet de l'apport de chaleur. Si cet apport de chaleur se fait à pression constante, on pourra identifier l'apport de chaleur à l'enthalpie H . La figure I-1a illustre l'évolution de l'enthalpie H en fonction de la température dans le cas d'un polymère idéalement cristallin. La pente de cette courbe correspond à la capacité calorifique du matériau. On peut observer un saut brutal de l'enthalpie au point de fusion ΔH_{fusion} qui correspond à la chaleur latente de fusion. Le polymère subit une transition du 1^{ère} ordre en passant d'un état cristallisé à un état liquide (visqueux, en pratique).

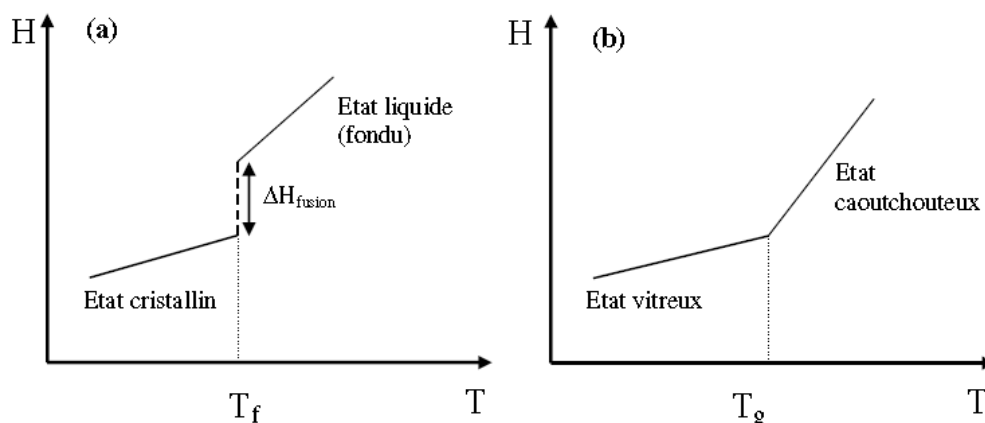


Figure I-1: Evolution de l'enthalpie H en fonction de la température pour a) un polymère parfaitement cristallin et b) un polymère amorphe

Dans le cas de la transition vitreuse, on observe une augmentation de l'enthalpie avec la température avec l'absence d'un saut d'enthalpie au moment du changement d'état (figure I-1b). En effet, il n'y a pas de chaleur latente de changement de phase associée à cette transition. La transition vitreuse n'est pas une transition de phase au sens thermodynamique mais a un caractère cinétique. Le caractère cinétique implique que la température T_g n'est pas strictement définie mais elle dépend de la nature de l'observation et du temps expérimental

alloué pour la mesurer [2]. Sur la figure I-2, la T_g dépend fortement de la vitesse de refroidissement du liquide. Il convient plutôt de parler de domaine de transition vitreuse que de température de transition vitreuse mais naturellement cet intervalle de température est faible.

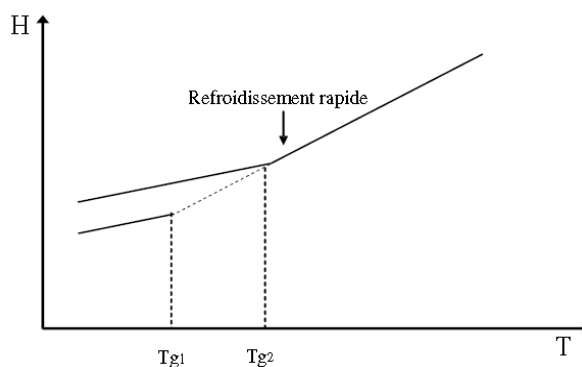


Figure I-2: La valeur de T_g dépend de l'histoire thermique de l'échantillon

Après avoir présenté la T_g d'une façon générale, nous présentons dans le paragraphe suivant la valeur mesurée de la T_g pour le polystyrène.

I-2-1-b Valeur de la T_g pour du polystyrène massif

Pour le polystyrène massif, la température de transition vitreuse se situe aux alentours de 100-105°C. Cette T_g massive a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) par Lambert [3] (figure I-3). Il a mis en évidence que cette température dépend de la vitesse de mesure de la DSC, et il a trouvé par extrapolation de ses résultats que pour une vitesse de mesure de 1°C/min, on retrouve la valeur de 104°C +/- 1°C.

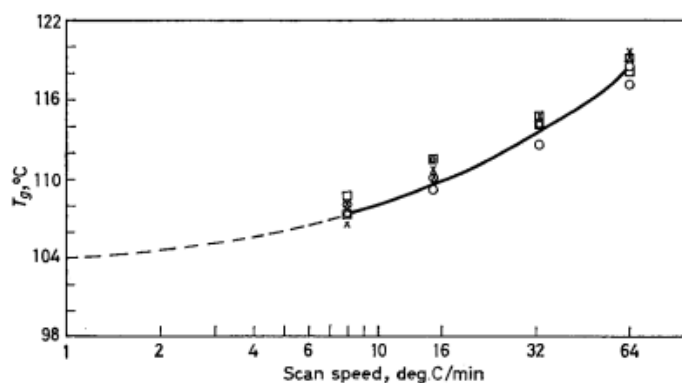


Figure I-3: Mesure de T_g par DSC en fonction de la vitesse de mesure. Le trait discontinu représente l'interpolation des résultats mesurés

Griffiths et Maisiey [4] ont reproduit plusieurs mesures de T_g par DSC sur différentes formes massiques de PS (granulés et en feuillets) et ont déterminé une valeur moyenne de 102.29°C pour une vitesse de mesure de 8°C/min (tableau I-1).

Group	Transition temperature (°C)						Mean
	1	2	3	4	5	6	
Sample							
A	102.0	101.5	100.5	102.0	100.5	101.5	101.33
B	102.0	102.0	102.0	103.0	103.0	103.5	102.58
C	101.0	103.5	103.5	102.0	102.5	103.0	102.58
D	103.5	101.5	102.0	103.0	102.5	104.0	102.75
1	101.5	101.5	102.0	101.5	101.5	101.0	101.50
2	103.0	102.5	102.0	103.0	103.0	104.5	103.00
3	102.0	102.0	103.0	102.5	103.0	102.5	102.50
4	99.5	101.5	101.5	102.5	103.5	104.0	102.08
Grand mean							= 102.29

Tableau I-1 : Les T_g mesurées avec une vitesse de 8°C/min sur différents échantillons de PS [5]

Cette valeur de T_g (aux alentours de 100°C) a été retrouvée par plusieurs autres groupes qui ont fait des mesures DSC sur du polymère massique (Fox et Flory [5,6], Ueberreiter et al. [7], Kanig [8],...). Cette valeur a été aussi retrouvée par la majorité des groupes qui ont mesuré la T_g dans des films non confinés de polystyrène (film d'épaisseur supérieur à 100nm) [9,10].

Cependant, il existe un grand nombre de paramètres qui peuvent influencer la valeur de la T_g d'un polymère. Pour en citer quelques-uns, il y a par exemple, les paramètres liés à

la structure chimique des chaînes (rigidité de la chaîne, groupes latéraux, l'isomérisation du polymère,...), l'effet de la cristallinité, l'effet de la plastification, l'effet du solvant utilisé pour la synthèse du polymère, la masse moléculaire du polymère,...

Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas fait la synthèse du PS qui a été achetée chez PolymerSource qui le produit par polymérisation anionique pour assurer un indice de polymolarité le plus proche de 1. De ce fait nous ne décrivons pas les paramètres liés à la fabrication et synthèse du polymère influençant la T_g .

Dans le paragraphe suivant, nous reportons l'influence de la masse moléculaire du PS sur la T_g .

I-2-1-c Evolution de la T_g massique en fonction de la masse moléculaire du Polystyrène

Il a été montré que la T_g du polystyrène massique dépend de sa masse moléculaire. En effet, la diminution de la masse molaire entraîne une diminution de la température de transition vitreuse selon la relation de Fox-Flory:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (\text{Eq. I-1})$$

où T_g^∞ la température de transition vitreuse obtenue pour une masse moléculaire qui tend vers l'infini, K est un paramètre empirique relié au volume libre dans le polymère et M_n la masse moléculaire moyenne en nombre pour le polymère. Fox et Flory [5-6,11] ont évalué expérimentalement la valeur de la constante K à 10^5 . Blanchard et al. [12] ont étudié expérimentalement l'évolution de la T_g en fonction de la masse moléculaire comme le montre la figure suivante (figure I-4). Ils ont trouvé que l'équation de Fox-Flory ajuste bien leur courbe pour une valeur de K égale à 2.1×10^5 .

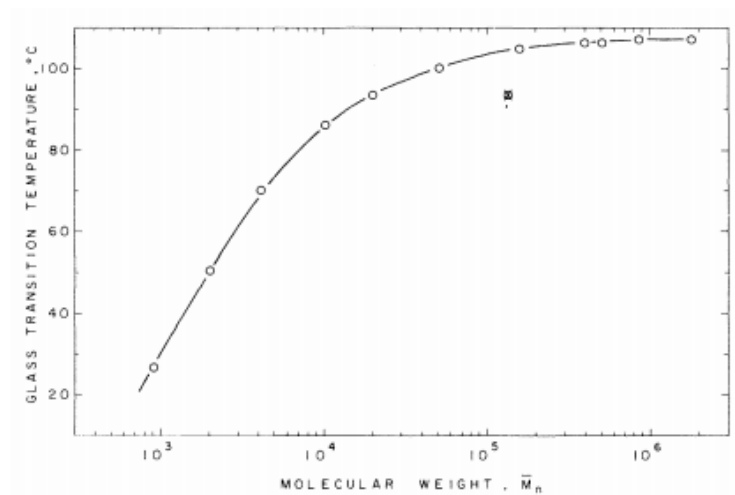


Figure I-4 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la masse moléculaire \bar{M}_n (valeurs extrapolées à un range de mesure par DSC de 1°C/min)

Richardson et Savill [13] ont tracé l'évolution de la T_g en fonction de l'inverse de \bar{M}_n et ont évalué le paramètre K à 1.08×10^5 . Nous pouvons remarquer que malgré les différences dans l'évaluation du paramètre K de l'équation de Fox-Flory (Eq. I-1), son ordre de grandeur reste égal à 10^5 . A partir de la figure I-4 nous pouvons constater que la diminution de la T_g par rapport à T_g^{∞} commence lorsque \bar{M}_n est inférieure à 10^5 g/mol. Pour des masses moléculaires faibles (inférieures à 10^3 Kg/mol), une diminution significative dans la T_g est observée comme le montre la figure I-4.

Etant donné que le CO_2 supercritique peut avoir un effet plastifiant lorsqu'il est en contact avec un polymère nous présentons dans le paragraphe suivant la notion de plastification et son rôle sur l'évolution de la T_g dans les polymères.

I-2-1-d- Evolution de la T_g en fonction de la plastification

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a défini un plastifiant comme étant « une substance ou un matériau incorporé dans un matériau pouvant augmenter

sa flexibilité ou sa maniabilité. Un plastifiant peut réduire la viscosité à l'état fondu, abaisser la température de transition du second ordre ou encore abaisser le module d'élasticité du produit ». [14]

En général, il existe deux types de plastifiants, internes et externes. Quand un polymère subit une modification chimique, ou bien lorsqu'une réaction de copolymérisation est utilisée pour modifier la structure chimique d'un polymère de base afin d'améliorer sa souplesse ou affaiblir ses propriétés thermiques, on est dans le cas d'une plastification interne. La plastification externe est réalisée par l'addition d'un matériau discret dans la matrice du polymère, ce qui entraîne le même résultat, à savoir, l'amélioration de la souplesse du polymère et l'affaiblissement de ses propriétés thermiques.

Les plastifiants externes sont le plus souvent utilisés en cours des transformations ou traitements pour réduire les coûts énergétiques associés au mixage des matériaux très visqueux [15]. Ces plastifiants sont généralement de petites molécules qui sont compatibles avec un grand nombre polymères ce qui leur permet de pénétrer comme un solvant et interagir avec les macromolécules [16].

Les fluides comprimés comme le N_2O , le C_2H_4 , le propane et le CO_2 supercritique, peuvent se dissoudre de manière appréciable dans les polymères à des pressions élevées [17]. L'absorption de ces fluides fait gonfler le polymère en augmentant son volume libre et la mobilité de ses chaînes. Le volume libre étant défini comme l'espace libre à l'intérieur d'une matrice polymère dans lequel les chaînes de polymère peuvent bouger [18], son augmentation conduit essentiellement à une diminution de la température de transition vitreuse du polymère.

Après avoir présenté quelques aspects sur l'étude de la température de transition vitreuse dans le polymère massique, nous passons dans la partie suivante à la présentation des études liées à la détermination de cette température (T_g) dans les films minces.

I-2-2-Etude des polymères en films minces

Les chaînes de polymère avec des géométries confinées ou en couches minces sont présentes dans un grand nombre de systèmes et de dispositifs de la science des matériaux et de la technologie moderne [19]. Ils sont utilisés en particulier dans beaucoup de domaines industriels [20-23] et se retrouvent aussi bien dans les objets de la vie courante que dans les technologies de pointes. Ce succès s'explique à la fois par la facilité avec laquelle on peut leur donner la forme de films minces, et par leurs propriétés physiques. Suivant les applications, on se sert par exemple de leurs propriétés mécaniques modifiables à souhait pour absorber des chocs [24], de leurs propriétés électriques pour réaliser des isolants à l'échelle des composants de la microélectronique [25], de leur imperméabilité vis à vis de l'oxygène pour protéger les aliments [26] ou bien des objets chimiquement sensibles (écrans plats, écrans flexibles ...).

La partie qui suit s'intéresse au passage des propriétés du polymère massique à celles des films minces. Nous présenterons les premières expériences, mesures et interprétations qui ont mis en évidence une déviation de T_g dans des films minces.

I-2-2-a Du polymère massique au film mince

Le comportement des chaînes de polymères en géométrie de films minces est loin d'être compris. Il dévie souvent des propriétés du volume avec parfois certains résultats contradictoires sur des systèmes semblables [27-30].

L'une des propriétés les plus importantes régissant le comportement d'un polymère est sa température de transition vitreuse. Une question se pose, donc, dans ce sujet: Comment se comporte la température de transition vitreuse d'un polymère quand nous passons du système massique à un film mince?

Nous allons dans les parties qui suivent essayer de donner des éléments de réponse à cette question en regardant de plus près la dynamique des chaînes de polymère en dessous de T_g .

i- Expérience des plaques de polymères en dessous de T_g

Lorsque deux surfaces de polymères miscibles sont mises en contact à des températures élevées, l'adhérence se produit à l'interface et une charge mécanique est nécessaire pour séparer les surfaces. Une haute résistance peut se développer pendant le contact au-dessus de la transition vitreuse température (T_g) des polymères amorphes où la mobilité moléculaire est élevée. Si la force à l'interface se développe sous forme d'une loi de puissance en $t^{1/4}$, le processus est dit à diffusion contrôlée, ou inter-diffusion, ce qui a déjà été montré à la fois théoriquement [31-34] et expérimentalement [35-36]. En revanche, le soudage en dessous de T_g est entravé par la faible mobilité des chaînes et peu d'études ont été signalées en vertu de ces conditions. La mise en évidence d'une dynamique des chaînes de polymère en dessous de la T_g massique a commencé avec les expériences faites par Boiko et Prud'homme [37] sur des plaques. Ils ont mis en évidence la possibilité de l'auto-collage par inter-diffusion de deux polymères amorphes tels que le PS et le 2,6-diméthyl 1,4-phénylène oxyde (PPO), même à une température aussi basse que 62°C (T_g -41°C) dans le cas du PS et 90°C (T_g -126°C) dans le cas du PPO. La résistance à l'interface, après contact en dessous de T_g , se développe en $t^{1/4}$, comme pour la plupart des polymères au dessus de T_g , ce qui indique que le processus est toujours à diffusion contrôlée. Le réarrangement de surface à l'interface polymère/polymère indique qu'il existe une certaine mobilité moléculaire même à des températures inférieures à T_g .

ii- Démouillage de films minces de polymère en dessous de T_g

Un autre point important pour comprendre l'évolution de la T_g dans les films minces a été identifié lors d'études menées sur la mobilité des chaînes de polymère dans les films ultraminces.

En effet Zhao et al. ont démontré que le comportement de mouillage de polymères peut changer radicalement selon l'épaisseur du film déposé sur le substrat : le polymère mouille la surface pour des films épais tandis qu'il démouille pour des films minces. [38]. Reiter a mis en évidence ce point en étudiant des films minces de PS sur un substrat de verre. Il a montré que de tels films sont instables et peuvent démouiller le substrat [39]. En faisant des recuits successifs de films de PS de deux masses différentes (28k et 660k) à des températures inférieures à T_g , Reiter a observé par réflectivité des rayons X (RRX) une augmentation de l'épaisseur des films jusqu'à une valeur limite h_e . L'augmentation relative en épaisseur $\Delta h = (h_e - h_0)/h_0$ est d'autant plus grande que h_0 est petit (figure I-5). Il conclut que la densité électronique des films diminue par rapport à celle du « bulk ». Cette densité diminue avec la diminution de l'épaisseur du film. Il en a conclu que cette dernière cause une augmentation dans la mobilité des molécules du polymère et la diminution de la T_g puisqu'un démouillage peut se présenter à une température T_v inférieure à T_g pour les films d'épaisseur inférieure à R_{ee} (End to end distance) (figure I-6). Il a été suggéré que cela résulte d'un élargissement du nombre de sites inaccessibles à cause de la ségrégation des molécules lorsque l'épaisseur diminue [40].

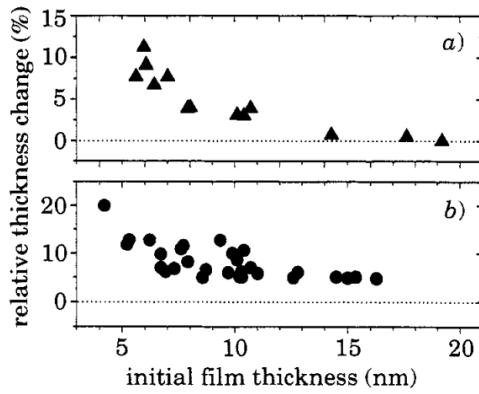


Figure I-5

Figure I-5 : Changement relatif maximum en épaisseur des films (normalisé par l'épaisseur initial) en fonction de l'épaisseur initial pour a) le PS 28k et b) le PS 660k.

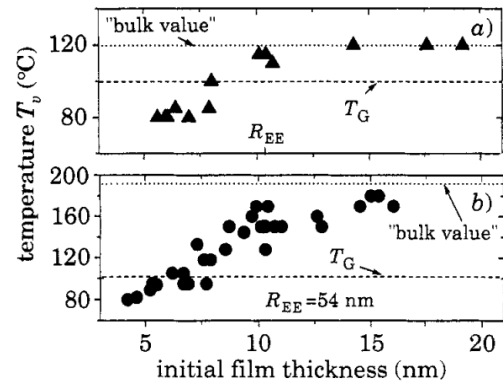


Figure I-6

Figure I-6 : T_v : température à laquelle le diamètre des trous atteint ~500nm après une heure de recuit en fonction de l'épaisseur du film pour a) le PS 28k et b) le PS 660k. Les traits discontinus indiquent la valeur de T_v pour des films épais à partir des références [41,42].

iii- Réduction de la T_g dans les films minces: premières expériences de Keddie

La diminution de la T_g mise en évidence dans les travaux cités précédemment a été confirmée expérimentalement par des mesures directes de T_g . Les travaux de Keddie et al réalisés au début des années 90 font référence dans ce domaine [10]. Ils ont mesuré par ellipsométrie la valeur de la T_g pour des films minces. La valeur de T_g est en fait marquée par la variation de la pente d'une variable ellipsométrique ϕ mesurée en fonction de la température. On peut donc tracer deux droites (figure I-7), dont la projection de leur intersection sur l'axe des températures donne la valeur de la T_g .

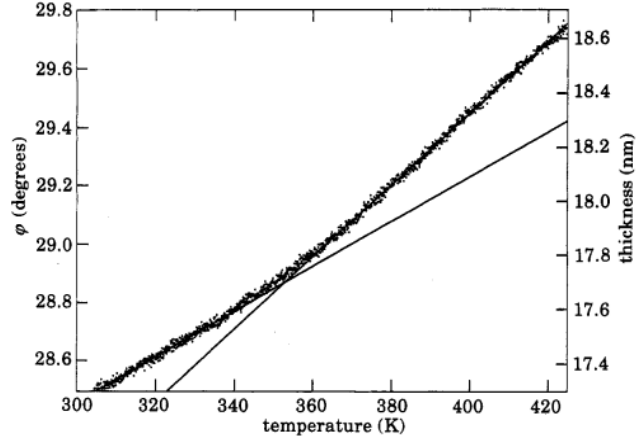


Figure I-7 : données obtenues à partir d'un scan ellipsométrique. L'échantillon ($M_w=2900K$), d'épaisseur initiale 17.3 nm donne une T_g de 353K. Une épaisseur approximative est donnée dans l'axe droit. Ce scan a été fait à partir d'une radiation qui a une longueur d'onde de 387.5 nm et avec un angle d'incidence de 80° .

Le groupe a montré que la température de transition vitreuse T_g d'un film mince évolue en fonction de son épaisseur. Il a présenté une relation empirique reliant la température de transition vitreuse du film mince de PS à celle du « bulk » :

$$T_g^b = T_g(\infty) \left[1 - \left(\frac{A}{h} \right)^\delta \right] \quad (Eq. I-2)$$

Ils ont donc pu observer une diminution de la T_g du film quand son épaisseur diminue (Figure I-8). Le meilleur ajustement de la T_g mesurée a été obtenu à partir de la relation établie dans l'équation (Eq. I-2) pour les valeurs de $T_g(\infty) = 373.8 \pm 0.7$ K ($100.65^\circ C$), $A=3.2 \pm 0.6$ nm et $\delta=1.8 \pm 0.2$ (figure I-8).

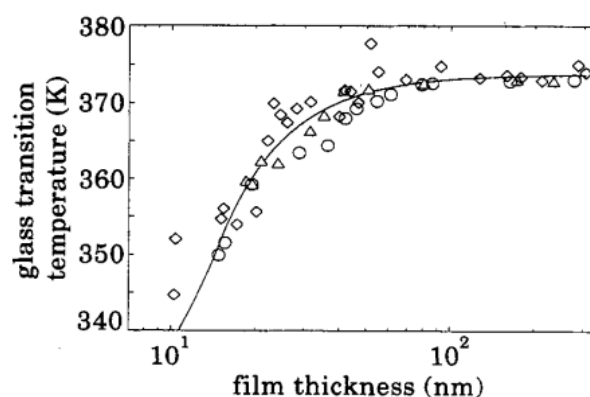


Figure I-8: Evolution de T_g en fonction de l'épaisseur du film mince de Polystyrène pour trois masses moléculaires. Le trait continu représente le meilleur ajustement des résultats (sauf pour les deux films les moins épais) en utilisant l'équation (eq.I-1). (Triangle: $M_w = 120K$, cercle: $M_w = 500.8K$, carré : $M_w = 2900K$)

Pour expliquer cette diminution de la T_g . Il a été suggéré qu'à la surface libre du film vitreux, il existe une couche de comportement liquide « liquid-like » dont l'épaisseur caractéristique augmente avec l'élévation de température et diverge lorsqu'on s'approche de T_g .

Outre l'épaisseur des films minces, nous décrivons maintenant les principaux paramètres qui peuvent influencer la T_g dans ces films.

I-2-2-b Principaux paramètres influençant la T_g des films minces :

i- Rôle des interactions interfaciales

Les effets interfaciaux à la fois à la surface libre avec l'air et à l'interface avec le substrat sont primordiaux dans les films minces en raison du fort rapport surface/volume. [43]. De nombreux travaux ont porté à cet effet sur l'influence des interactions interfaciales dans l'évolution de la T_g .

Keddie et al. [10] ont observé une diminution progressive de la T_g avec une épaisseur de film (<100 nm) pour des films PS sur du silicium traité HF avec une chute de plus de 25°C lorsque l'épaisseur est de 10nm. Un comportement similaire a également été observé pour les films de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) déposés sur de l'or [44]. Pour expliquer une telle dépression de T_g , il a été proposé l'existence d'une couche très mobile d'une faible densité à l'interface avec l'air, qui diverge lorsque la température est augmentée à partir d'une valeur en dessous de la T_g massique. Ce concept d'une couche superficielle très mobile a été mis en évidence aussi par des mesures de microscopie à force atomique réalisées par Kajiyama et ses collègues [45-46].

Fryer et al. [47] ont montré que la T_g des films minces de PS et de PMMA dépend fortement de l'épaisseur ainsi que l'énergie interfaciale entre le polymère et le substrat. Ils ont effectué des mesures de T_g en suivant la dilatation thermique en fonction de la température de ces deux polymères déposés sur un substrat d'OTS par RRX et ellipsométrie. Ils ont observé une déviation de la T_g par rapport à celle du polymère massique pour des épaisseurs inférieures à 40nm. Cet écart augmente lorsque l'épaisseur du film diminue. Pour des faibles énergies interfaciales, la T_g du film est plus faible que celle du polymère massique. Pour des énergies interfaciales plus importantes, cette T_g est plus grande que celle du polymère massique. Ils ont suggéré que la mobilité des chaînes de polymère près de l'interface augmente pour une faible énergie interfaciale et diminue pour une énergie interfaciale plus élevée. Pour une épaisseur de film de 22nm pour le PS et de 20nm pour le PMMA, ils ont constaté que la différence entre la T_g du film mince et celle du polymère massique ($\Delta T_g = T_g^{\text{film}} - T_g^{\text{bulk}}$) évolue linéairement avec γ_{SL} quelle que soit la composition chimique du polymère.

Très récemment, Zhang et al. [48] ont observé la diminution de la T_g des films minces de PS déposés sur du Si avec une couche de SiO_2 d'épaisseur variable lorsque l'épaisseur du film diminue. Ils ont montré que, pour une même épaisseur du film, la diminution de la T_g est plus

grande pour une épaisseur de couche de silice plus grande (figure I-9b). Ils ont suggéré que ceci est directement lié aux interactions de longue portée du potentiel de Van der Waals $\Phi(d)_{vdW}$ (figure I-9a). Lorsque $\Phi(d)_{vdW}$ est positif, le substrat favorise le mouillage du film en évitant tout contact avec l'air, ce qui donne lieu à des films relativement stables. Par contre, un $\Phi(d)_{vdW}$ négatif favorise les contacts entre l'air et le substrat, ce qui mène à un film de PS sur SiO_2 beaucoup moins stable et mobile pour une certaine épaisseur de PS.

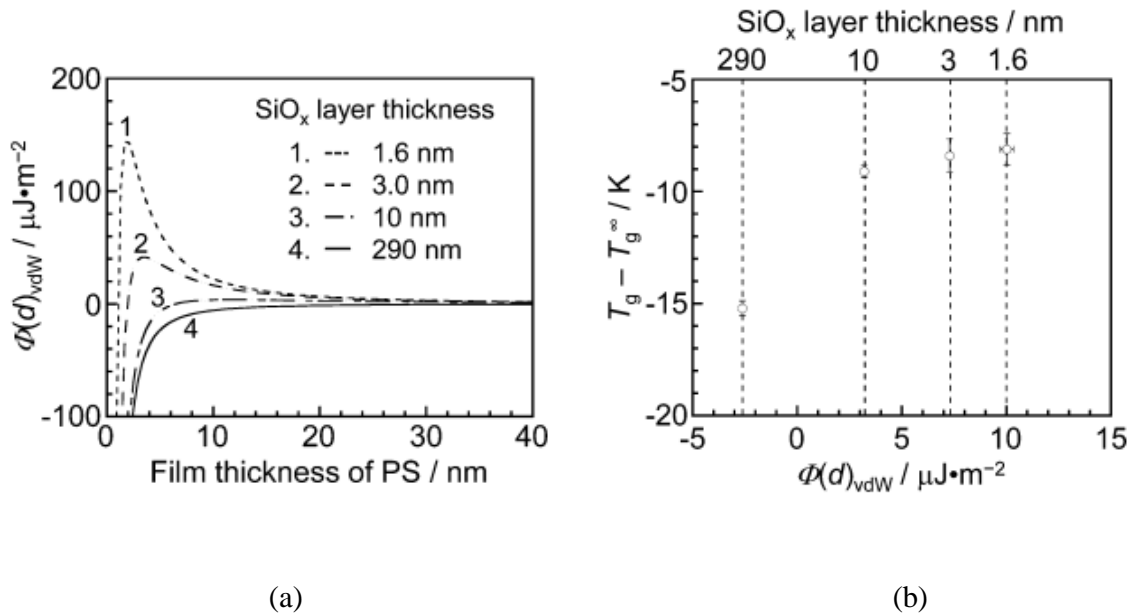


Figure I-9 : (a) Interactions de longue portée du potentiel de Van der Waals $\Phi(d)_{vdW}$ en fonction de l'épaisseur du film de PS pour différentes épaisseur de couche de SiO_2 . (b) Atténuation de la T_g d'un film de PS de 16 nm d'épaisseur déposé sur du Si avec une couche de silice d'épaisseur variable.

En conclusion, si la surface libre semble être responsable d'une diminution de la T_g dans les films minces, la nature et le traitement du substrat jouent également un rôle important sur la variation de la T_g via les interactions polymère/substrat. Selon leurs natures, les interactions vont réduire ou augmenter la mobilité des chaînes au voisinage du substrat.

ii- Effet de l'isomérisation

Les chaînes de deux polymères de type méthacryliques de même structure chimique mais de stéréorégularité et conformation différente ne présentent pas la même T_g en masse. De plus ces deux polymères ne présentent pas les mêmes interactions/conformations avec un substrat donné.

Ainsi, Grohens et al. [49-51] ont étudié l'effet de la stéréorégularité sur l'évolution de la T_g dans les films minces. Les mesures de T_g pour des films d'i-PMMA déposés sur des surfaces de silicium ont donné des valeurs de T_g supérieures à la T_g massique du PMMA. Pour les films de s-PMMA, une diminution de T_g a été remarquée en diminuant l'épaisseur du film (figure I-10). Il a été suggéré que, selon la tacticité du PMMA, une forte corrélation existe entre la conformation du polymère, les interactions et la T_g à l'interface du polymère/substrat.

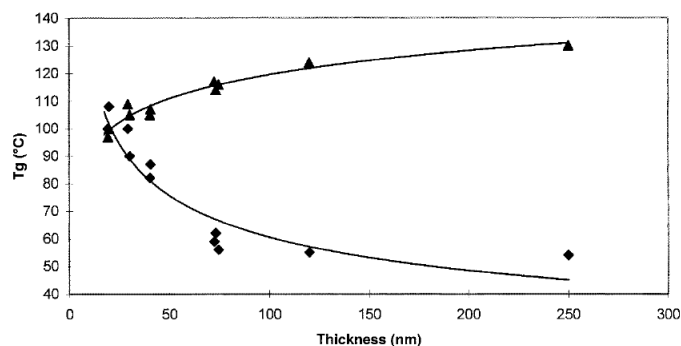


Figure I-10: Evolution de la T_g en fonction de l'épaisseur du film pour le s-PMMA (triangle) et l'i-PMMA (carré)

Noda et al. [52] ont également étudié la T_g de films de PMMA avec différentes tacticités par spectroscopie FTIR en utilisant des cartes 2D représentant la réflexion et l'absorption en fonction de la température. Ces cartes ont été également utilisées pour étudier la dépendance de la température de la population des conformères pour trois stéréorégularités différentes de films minces de PMMA. Les polymères ont été déposés sur des substrats de

silicium recouvert d'or. Il a été observé que la réorganisation moléculaire du PMMA se produit même en dessous de la température de transition vitreuse [1].

Plusieurs autres effets influençant la Tg ont été étudiés. Nous pouvons citer l'effet de la méthode de préparation des films minces et l'influence de la perte de solvant et la relaxation structurale [53-54], la ségrégation à l'extrémité des chaînes [55-56], le rôle de la technique de mesure de la Tg et sa fréquence de mesure [57],... .

I-2-2-c- Structuration des films minces

Dans les expériences décrites précédemment, une Tg unique avait été mesurée dans un film mince de polymère. Plus récemment, la mise en évidence de différentes Tg selon la localisation de la mesure (plus ou moins éloignée des interfaces) dans un même film mince de polymère, a conduit à imaginer des modèles de deux ou trois couches [58-65]. Dans le modèle à deux couches, les segments en contact avec l'air augmentent la mobilité des chaînes polymères qui diminue la Tg. Dans le reste du film une Tg massique est classiquement mesurée [59,62,64]. Dans le modèle à trois couches, en plus des deux couches citées ci-dessus, les interactions des chaînes polymères/substrat sont prises en compte [59]. Lors des études par PALS (spectroscopie d'annihilation des positrons), les épaisseurs des couches en interaction avec l'air et avec le substrat ont été estimées à 2 et 5 nm respectivement par DeMaggio et al. [59]. Jean et al. [66] ont trouvé par PALS, que la Tg des films de PS diminue de 19 °C lorsque la profondeur de pénétration des positrons est de 22 nm. Une diminution de 57 °C a été observée lorsque la profondeur sondée est limitée à 5 nm. Ceci montre qu'il existe un gradient de mobilité qui varie selon la profondeur sondée dans le film polymère. Une expérience très célèbre réalisée par Torkelson et al. en utilisant la technique de fluorescence [67] a consisté à marquer une fine couche de PS d'épaisseur h variable, déposée au dessus d'une autre couche de PS non marquée de 270 nm d'épaisseur. La couche non marquée est

choisie suffisamment grande pour obtenir un comportement «bulk». Ils observent une réduction de 32 °C de T_g de la couche en surface par rapport à la T_g du PS massif quand $h=14$ nm (figure I-11a et I-12c). En variant l'épaisseur de la couche marquée à la surface libre, la T_g diminue en diminuant l'épaisseur suivant l'équation Eq. I-2 de Keddie (figure I-11a). La T_g d'un film déposé directement sur un substrat est légèrement supérieure à T_g d'un film déposé à la surface libre d'un film épais (270 nm) de PS. Quand maintenant les auteurs gardent l'épaisseur de la couche supérieure constante à 14 nm et qu'ils font diminuer l'épaisseur de la couche basse en contact avec le substrat (figure I-11b), la T_g de la couche supérieure marquée reste indépendante de l'épaisseur du film jusqu'à une épaisseur totale de 60 nm, puis augmente pour des épaisseurs inférieures. Pour une couche d'épaisseur < 25 nm, la T_g de la couche marquée est indiscernable du reste de film.

D'autres résultats présentés sur la figure I-12 mettent en évidence l'existence d'un gradient de T_g dans un film mince à partir de la surface jusqu'au substrat. La réduction de T_g d'un film (36 nm) à trois couches d'épaisseurs 12 nm chacune, est de -4, -5 et -14 °C à partir de la couche la plus basse jusqu'à la couche supérieure respectivement. Il a été constaté aussi que plus l'épaisseur du film diminue (jusqu'à environ 25 nm), plus l'écart de T_g des différentes couches diminue.

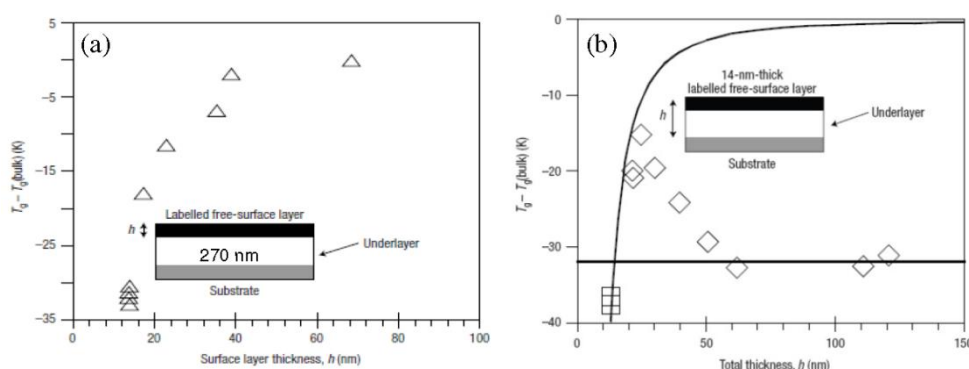


Figure I-11: a) Variation de T_g d'une couche fine de PS marqué d'épaisseur 'h' déposée au dessus d'une autre couche PS non marquée d'épaisseur 270 nm. b) T_g mesurée par fluorescence pour une couche mince

PS de 14 nm d'épaisseur (Losange) en fonction de l'épaisseur totale du film où l'épaisseur, h , de la couche intermédiaire est variable. Le trait continu est le fit (par l'équation empirique donnée par Keddie [10]) de la dépendance de T_g des films minces monocouches dopées par le pyrène. Le trait horizontal représente la valeur pour laquelle $T_g - T_g(\text{bulk})$ d'une couche de surface libre de 14 nm est indépendante de l'épaisseur de la couche intermédiaire [67].

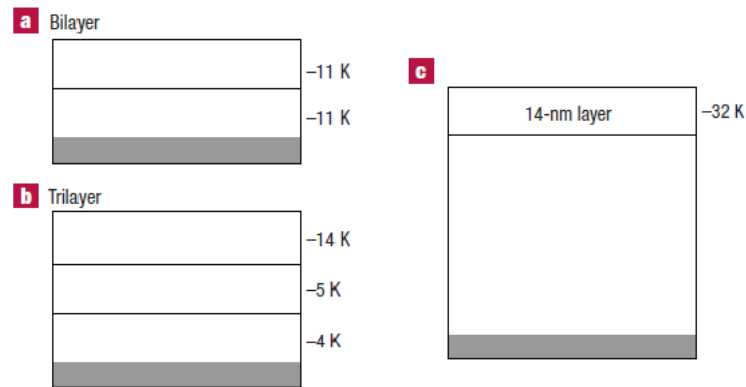


Figure I-12: $T_g - T_{g_{\text{bulk}}}$ de la couche de PS marqué localisée à des positions précise dans le film de PS non marqué: a) 2 couches de 12 nm d'épaisseur, b) 3 couches de 12 nm (épaisseur totale de 36 nm) et c) une couche de 14 nm déposé sur un film non marqué de PS de 270 nm [67].

Par la même technique, Torkelson et al. [68] ont constaté que la vitesse de relaxation structurale du PMMA est réduite d'un facteur de 2 à la surface libre et d'un facteur de 15 à l'interface du substrat de Silicium. Ils constatent aussi que la distribution des variations de T_g se propage sur plus de 100 nanomètres à l'intérieur du film. Cette épaisseur est plus grande que la valeur pour laquelle les surfaces et les interfaces affectent la température de transition vitreuse. Ils expliquent ceci par le fait que la T_g soit associée à de grands mouvements coopératifs des chaînes (processus de relaxation α), alors que les relaxations structurales dans le domaine vitreux soient liées à des échelles de mouvements plus locaux (processus de relaxation β).

Beaucoup plus récemment, El Ouakili et al. [69-70] ont confirmé cette idée de la structuration des films minces. Ils ont montré par des mesures d'ellipsométrie multi-énergies,

que l'effet de traitement de surface du substrat influence grandement la structuration des films minces et par la suite sur la valeur mesurée de T_g . Ils ont observé que dans le cas de fortes interactions entre le polymère et le substrat, par le biais d'un traitement Piranha, plusieurs T_g sont mesurées. Les auteurs ont attribué cette existence de plusieurs T_g à une structuration de plusieurs couches dans le film. Au contraire, dans le cas d'absence d'interactions fortes (traitement HF), ils ont mesuré une seule T_g qui est conforme à l'existence d'une seule couche (film plus homogène). Cette constatation a été confirmée par les auteurs pour deux polymères : le PS et le i-PMMA (figure I-13).

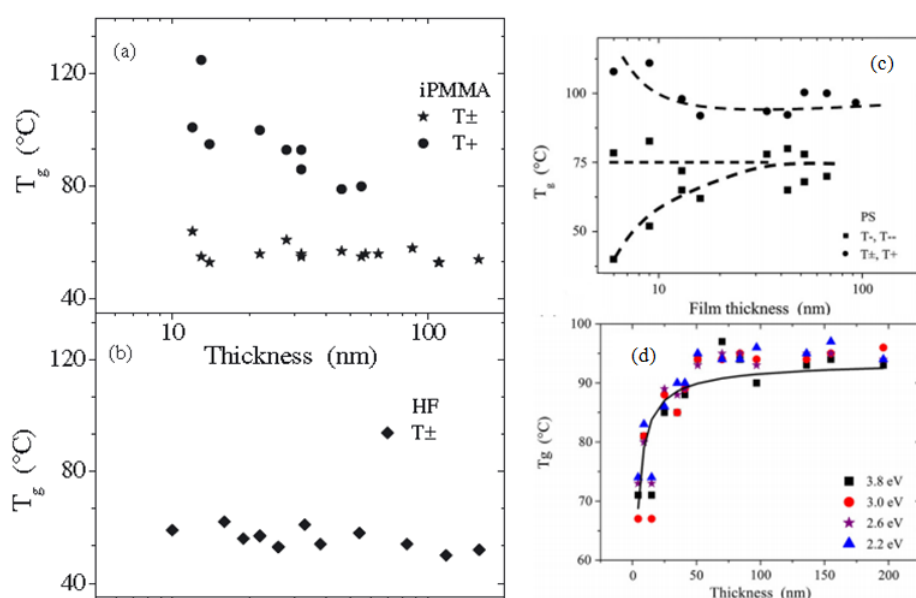


Figure I- 13 : Evolution de la T_g en fonction de l'épaisseur du film pour (a) le i-PMMA sur Si/Piranha (b) le i-PMMA sur Si/HF (c) le PS sur Si/Piranha (d) le PS sur Si/HF

Nous avons vu dans cette première partie les études sur l'évolution de la T_g dans le polymère massif puis en film mince. Dans toute cette partie, le polymère était sans interaction avec le CO_2 . Dans le paragraphe suivant, nous abordons l'influence de l'exposition à du CO_2 sous pression sur le polymère massif puis en film mince. Nous commençons par la présentation des différentes propriétés du CO_2 dans l'état super critique.

I-3- Etude de polystyrène en interaction avec le CO₂

I-3-1- Propriétés du CO₂ dans l'état super critique

L'utilisation de fluides supercritiques (SCF), tel que le dioxyde de carbone (CO₂) a récemment émergé comme une alternative écologique efficace à celle de solvants organiques toxiques dans la chimie des polymères [71-74]. Le dioxyde de carbone est considéré comme un solvant respectueux de l'environnement puisqu'il ne laisse pas de résidu liquide ce qui lui confère l'appellation de « green solvant ».

Tous les corps purs peuvent se présenter sous la forme solide, liquide ou gazeuse en fonction des conditions de température (T) et de pression (P). Dans le diagramme de phase d'un corps pur, les régions correspondantes à ces trois états sont séparées par les courbes de changement d'état concourantes au point triple, point où les trois états de la matière coexistent. Par ailleurs, dans la présentation simple P/T (figure I-14), la courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz se termine en un point appelé point critique. Au-delà de ce point critique, c'est-à-dire à une pression et à une température supérieure à celles critiques, une seule phase existe : le domaine supercritique, domaine monophasique entre le gaz et le liquide. D'un point de vue pratique, les paramètres supercritiques du CO₂ sont $T_c = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_c = 73,8\text{ bars}$.

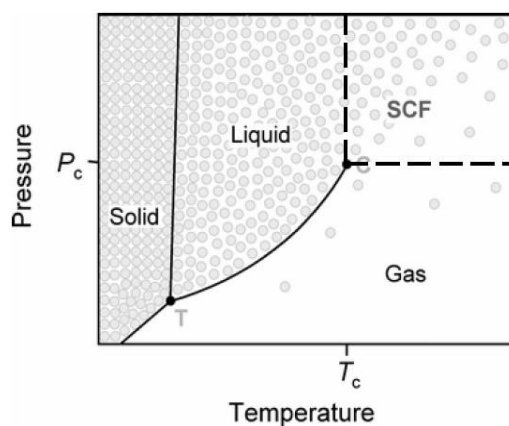


Figure I-14 : digramme de phase du CO₂ [75]

Les propriétés des FSC sont intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz (tableau I-2). Par exemple, les FSC peuvent avoir des densités similaires à celles des liquides tandis que, dans le même temps, ils ont des viscosités et des coefficients de diffusion similaires ou proches de ceux d'un gaz.

	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Viscosité (μPa.s)	Diffusivité (cm ² .s ⁻¹)
Gaz	0.6 10 ⁻³ à 2.10 ⁻³	10 à 30	1.10 ⁻¹ à 4.10 ⁻¹
Fluide Sc	0.2 à 0.5	10 à 30	0.1.10 ⁻³ à 1.10 ⁻³
Liquide	0.6 à 1.6	200 à 3000	0.2.10 ⁻⁵ à 2.10 ⁻⁵

Tableau I-2: Comparaison des propriétés d'un gaz, fluide supercritique et liquide [76]

Les propriétés des SCF peuvent être facilement ajustées. Par exemple, comme le montre la figure I-15, la densité du CO₂ peut être changée d'une densité d'un gaz à celle d'un liquide avec de très faibles variations de P et/ou T puisque les FSC sont fortement compressibles. La capacité d'ajuster la densité d'un FSC par de petits changements dans P et T conduit à de nombreuses opportunités dans l'industrie chimique de traitement et de séparations [77].

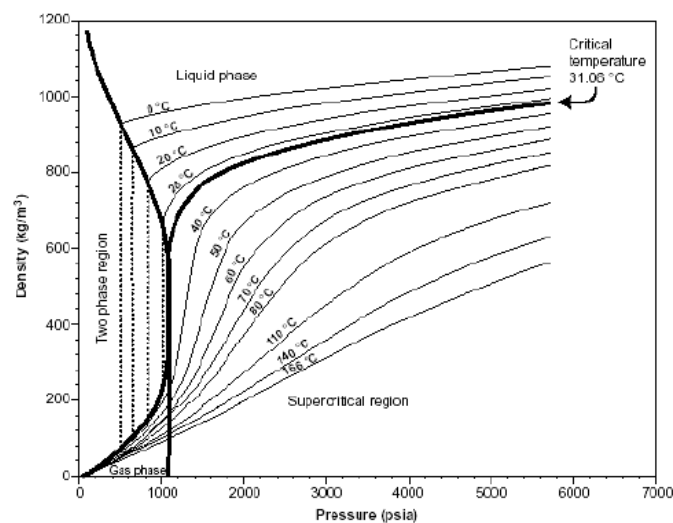


Figure I-15: la densité du CO₂ en fonction de sa Pression [78]

Les conditions supercritiques sont donc assez faciles à obtenir. Cependant, l'inconvénient majeur du CO₂ supercritique pour les polymères, c'est qu'une catégorie limitée de polymères appelés «CO₂-phile », tels que les polymères hautement fluorés ou à base de silicone, peuvent y être dissouts sous des conditions relativement modérées ($T < 100^{\circ} \text{C}$ et $P < 50 \text{ MPa}$). Par conséquent, dans de nombreux cas, il est nécessaire d'utiliser des pressions très élevées [79] ou des matériaux CO₂-phile coûteux. Cela impose une restriction sévère à l'utilisation généralisée de CO₂ supercritique.

Depuis les années 1980, les chercheurs ont essayé de dépasser cette restriction dans l'utilisation des fluides supercritiques en général et du CO₂ supercritique en particulier. Compte tenu de leurs propriétés avantageuses par rapport aux solvants classiques (non toxique, non inflammable et pouvant facilement être séparés et recyclés), leurs applications ont été élargies afin d'inclure la réaction et la transformation des polymères et des biomolécules [80], l'extraction et l'imprégnation [81-84], la plastification [85], le moussage [86], les revêtements [82], le développement [87], le séchage, et le décapage de films de résine photosensible dans la lithographie [88-89] ou non solvant pour la production de matériaux poreux, d'aérogels et des particules [79,90].

Nous faisons maintenant un bilan non exhaustif d'études faites sur l'influence de l'exposition de polymères à du CO₂-sc.

I-3-2-Etude de polymères massiques exposés

Nous présentons dans cette partie quelques éléments important dans la littérature sur l'étude des polymères massiques exposés au CO₂. Nous commençons par une brève présentation de quelques modèles qui ont été élaborés pour décrire les mélanges

polymère/CO₂. Nous passons ensuite aux phénomènes les plus constatés tel que le gonflement des polymères massiques ainsi que l'hystérésis entre la sorption et la désorption et nous finirons par le phénomène de plastification et de la réduction de T_g.

I-3-2-a- Solubilité et sorption du CO₂ dans un polymère

Dans les dernières décennies, un certain nombre de modèles ont été créés pour décrire le mélange gaz-polymère à l'équilibre. L'article de revue écrit par Kirby et McHugh est recommandé pour une compréhension globale du comportement thermodynamique des systèmes polymère/CO₂ [91].

Un modèle simple qui a été utilisé est le modèle de sorption bi-modale ou encore « dual mode sorption ». Dans ce modèle, la sorption isotherme du CO₂ dans les polymères suit des différentes dépendances à la pression en dessous et dessus de la température de transition vitreuse. Elle se déroule en deux modes: le mode de dissolution obéissant à la loi de Henry au dessus de T_g et le mode d'adsorption obéissant à l'équation de Langmuir au dessous de T_g [92-95]. Toutefois, ce modèle reste d'utilité limitée pour l'extrapolation à haute pression et température.

L'équation d'état de Sanchez-Lacombe [96-99] présente un autre modèle, qui est peut-être le plus largement utilisé pour décrire la solubilité du CO₂ dans les polymères [100-104] en raison de sa simplicité, son sens physique et la possibilité d'étendre son utilisation à des hautes températures et pressions. Contrairement à la loi de Henry qui prédit une relation linéaire entre la solubilité et la pression de saturation, le modèle de Sanchez-Lacombe peut corrélérer les données thermodynamiques avec une meilleure qualité dans une gamme plus large de pression. Ce modèle est particulièrement pertinent dans la corrélation des mélanges contenant des molécules de tailles très différentes [105]. Bien que l'équation d'état de Sanchez-Lacombe puisse très bien expliquer la solubilité du CO₂ dans les polymères, sa

capacité d'extrapoler à d'autres températures doit encore être testée. Plus de détails sur ces règles de mélange figurent dans le document original de Sanchez [99] et dans d'autres documents de modélisation de cette équation [106-107].

Une autre théorie dominante pour décrire le comportement de phase polymère/Fluide supercritique est la « Statistical Association Fluid Theory » [91, 108]. Cette équation d'état est beaucoup plus complexe que celle de Sanchez-Lacombe, mais elle a l'avantage de pouvoir tenir compte explicitement des interactions spécifiques tels que les liaisons hydrogène entre les segments de molécules du polymère et d'autres segments ou molécules du soluté.

Tous ces modèles ont été utilisés pour l'étude des mélanges polymère/CO₂. Dans le paragraphe qui suit, nous allons présenter un phénomène qui découle de ce mélange, à savoir le gonflement des polymères massiques exposés au CO₂.

I-3-2-b- phénomène de gonflement et hystérésis entre la sorption et la désorption du CO₂ dans les polymères massiques

Les premiers travaux sur l'interaction de fluides supercritiques avec des polymères ont principalement concerné l'étude de l'interaction de polymères massiques avec ces fluides. Les principales études ont concerné le gonflement des polymères, la sorption du CO₂-sc dans les polymères et l'hystérésis entre la sorption et la désorption du CO₂ dedans.

S. H. Chang et al. [109] ont étudié le gonflement et la sorption du CO₂ dans divers polymères vitreux et caoutchouteux à des pressions allant jusqu'à 300 bars. La figure suivante (figure I-16a) montre le gonflement d'un «bulk» de deux polymères différents à savoir PS (polymère vitreux) et PET (polymère cristallin) à deux températures différentes.

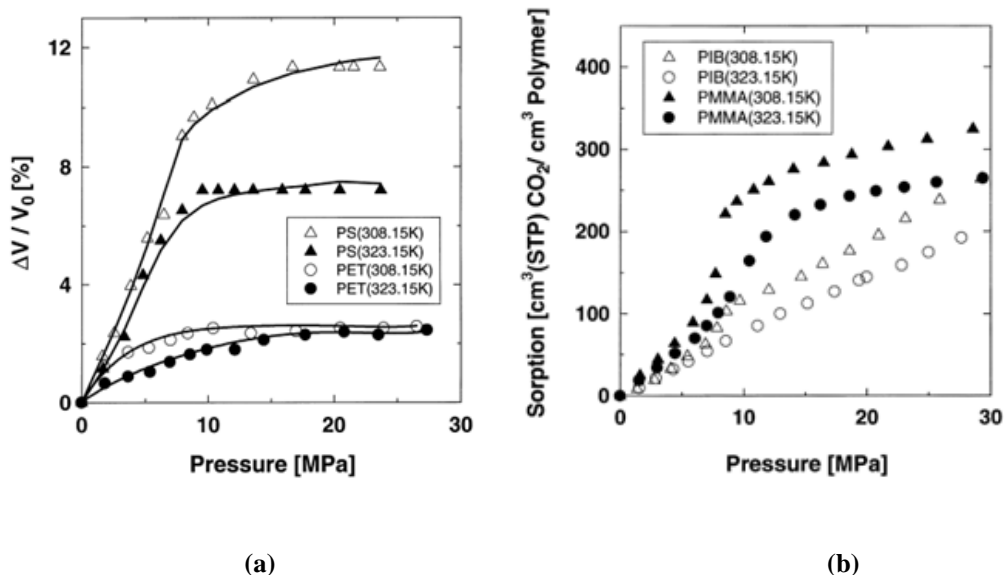


Figure I-16 : a) Gonflement d'un polymère vitreux (PS) et d'un polymère cristallin (PET). b) Sorption isotherme du PIB et du PMMA.

Nous y remarquons que le gonflement se fait d'une manière linéaire jusqu'à 100bars puis se stabilise quand on dépasse cette pression. Ces auteurs ont aussi remarqué que le gonflement de ces deux types de polymères est beaucoup plus faible que celui des polymères caoutchouteux. En effet l'augmentation relative de volume ne dépasse pas 12% dans ce cas contre plus de 100% pour des polymères caoutchouteux comme le SR (Silicone Rubber). Ils ont aussi tracé l'isotherme d'absorption du CO₂ pour deux autres polymères (PIB et PMMA) comme le montre la figure suivante (figure I-16b).

Pour le PIB (polymère caoutchouteux), l'absorption de CO₂ se fait d'une manière linéaire avec un petit saut brusque vers 75 bars à 308.2K. Mais l'effet le plus impressionnant de cette étude réside dans le fait que l'absorption du CO₂ par le PMMA (polymère vitreux) est plus grande que dans le PIB. Ceci est contradictoire avec ce qu'ils ont remarqué précédemment. Ils ont attribué ce comportement anormal (grande absorption du CO₂ dans le PMMA) à la meilleure compatibilité des molécules de ce gaz (CO₂) avec le PMMA qu'avec le PIB (interaction π favorable).

J. Mi et al. [110] ont développé un modèle théorique pour mieux comprendre le comportement gaz/polymère. Ce modèle consiste lui aussi à étudier le gonflement du polystyrène atactique (aPS) en bloc en fonction de la pression. Leurs résultats théoriques sont similaires à ceux de l'expérience de Pantoula et al [111] ; le gonflement est relativement faible et ne présente pas de maximum en fonction de la pression (figure I-17).

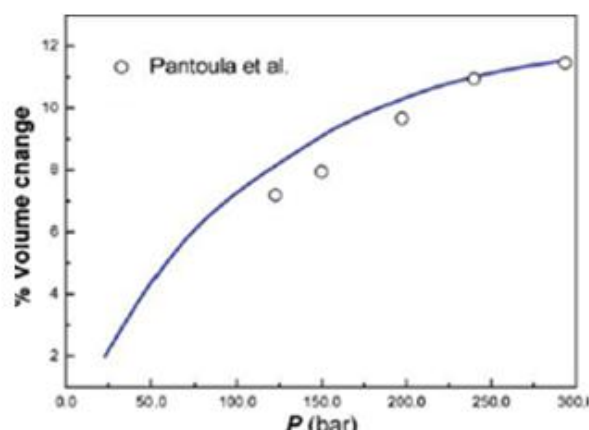


Figure I-17: Comparaison entre les résultats calculés et les données expérimentales du gonflement induit à $T=373K$ pour des pressions jusqu'à 300bar

Conforti et Barbari [84] ont analysé thermodynamiquement l'absorption et l'hystérésis de désorption du gaz dans les polymères vitreux. Ils ont expliqué l'existence de l'hystérésis par la présence d'un volume inoccupé qui augmente entre l'avant et l'après exposition au CO_2 . Kamiya et al. [112] ont mesuré la sorption et les volumes molaires partiels de gaz organiques dans les polymères caoutchouteux (figure I-18). Ils ont confirmé l'idée précédente en traçant pour un même polymère l'hystérésis de sorption/désorption et l'évolution du volume de dilation lors de la sorption et la désorption. Le groupe a trouvé que cette évolution présente aussi une hystérésis qui confirme l'hystérésis entre la sorption et la désorption du CO_2 dans le polymère (figure I-18).

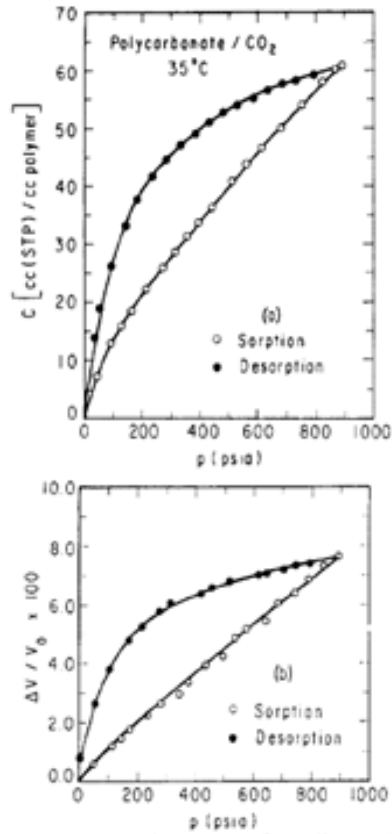


Figure I-18: (a) Données d'absorption et désorption qui illustrent l'hystérésis observé dans le système CO₂/polycarbonate à 35°C. (b) Volume de dilatation qui confirme l'hystérésis observé dans le même système

Vu que les études précédentes ont été principalement concentrées sur la perméabilité des membranes, des pressions relativement basses de moins de 100 bars ont été utilisées. Dans le traitement des polymères par des fluides supercritiques, il est nécessaire d'opérer à des pressions beaucoup plus élevées pour augmenter la solubilité du polymère ou sa plastification.

Dans le paragraphe suivant nous présentons ce dernier phénomène (plastification du polymère) et son effet sur l'évolution de la T_g du polymère exposés.

I-3-2-c- Phénomène de plastification et évolution de la T_g dans les polymères massiques exposés à du CO_2

Le CO_2 -sc est un agent plastifiant efficace en raison de ses propriétés de fluide. Sa densité proche de celle d'un liquide, sa diffusivité élevée et son faible poids moléculaire font qu'il peut être soluble dans une variété de polymères [113-115].

Le CO_2 -sc se comporte comme un plastifiant typique de faible poids moléculaire, mais sa concentration peut être adaptée de manière sélective en commandant la pression. Ce phénomène est appelé la plastification par gaz induit. La plastification par gaz induit permet à un polymère vitreux d'abord de démontrer les propriétés flexibles associées avec un état caoutchouteux ou liquide. En abaissant la T_g et réduisant la viscosité, de nouvelles fenêtres de traitements peuvent être disponibles pour le polymère plastifié qui non seulement réduit les coûts d'énergie, mais aussi améliore l'efficacité du processus [116].

Les effets spécifiques de la grande solubilité du CO_2 sur la plastification de polymères sont présentés dans la figure I-19 [117].

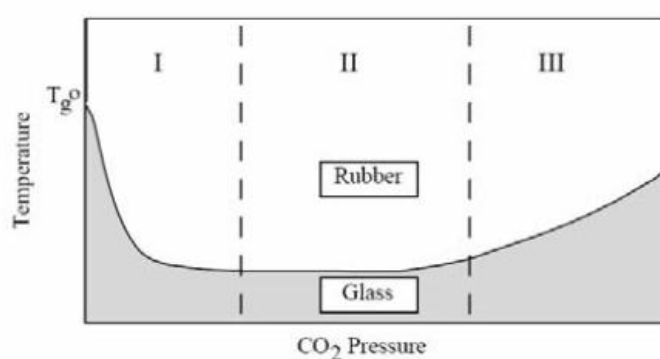


Figure I-19 : Exemple de transition verre-caoutchouc pour un polymère dans le CO_2

En général, la plastification d'un polymère amorphe par CO_2 sc présente trois régions distinctes comme le montre la figure I-19. Dans la région I, le gonflement de la matrice

polymère par un gaz dissous diminue considérablement T_g . Cette baisse de la T_g peut se produire même avec de petites concentrations de CO_2 dans la matrice (1-5% en masse) [118]. Dans la région II, une T_g constante est observée à des températures nettement inférieures à celle de la substance pure, T_{g0} . Une pression hydrostatique importante générée pour augmenter la solubilité du CO_2 domine dans la région III là où la T_g remonte tout en restant inférieure à T_{g0} [117].

Condo et Johnston quant à eux, ont observé des réductions allant jusqu'à 100 ° C dans la transition vitreuse induite par le CO_2 du PMMA comme le montre la figure I-20 [119]. Un autre groupe, Wissinger et Paulaitis, a observé le même phénomène sur du PMMA et du PS [120,121]

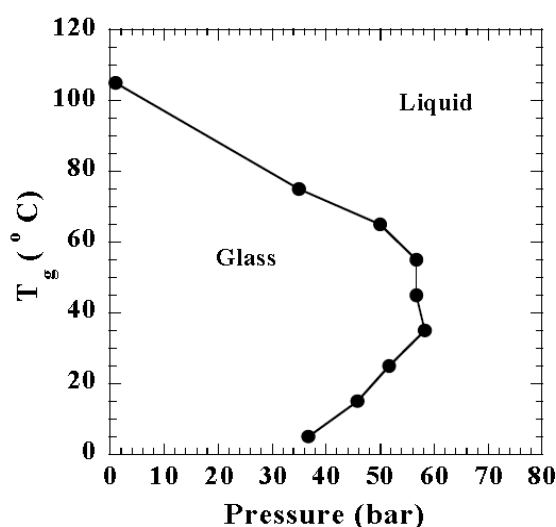


Figure I-20 : Température de transition vitreuse du PMMA en fonction de la pression du CO_2 [119]

Une application qui découle de ces travaux est la possibilité de souder ou de faire adhérer deux polymères hétérogènes totalement immiscibles par exposition à des fluides supercritiques. Dans ce sens, X. Wang and I. C. Sanchez [122] ont montré que cela est possible car le fluide peut agir comme un solvant commun et promouvoir l'interpénétration

entre les chaînes des deux polymères. Ils ont aussi montré que cela accroît également la mobilité des chaînes à l'interface, ce qui contribue à la « soudure » des deux polymères.

Comme dans la première grande partie, après avoir présenté les études faites sur les polymères massiques en interaction avec le CO₂. Nous passons dans la partie suivante aux études faites sur les films minces exposés au CO₂-sc.

I-3-3 Etude de polymères en films minces exposés à des fluides sous pression

Depuis les années 1990, un grand nombre de chercheurs s'intéresse aux nanotechnologies. En effet cette tendance a été imposée par la nécessité d'augmenter les capacités de stockage des informations sur les supports d'ordinateurs ainsi que les vitesses d'exécution des processeurs. De ce fait les matériaux massiques ont cédé la place à des matériaux dont au moins une des dimensions est de taille nanométrique. Les films minces de polymère en sont un bon exemple. Il n'est donc pas étonnant que la combinaison des avantages des fluides supercritiques d'une part, et les nombreuses applications des films minces de polymères d'autre part, aient motivé l'étude de l'interaction entre les films minces de polymère et les fluides supercritiques.

De ce fait, plusieurs techniques expérimentales telles que la réflectivité des neutrons [128-133], la Microscopie à Force Atomique (AFM) [123,124], la réflectivité des rayons X (RRX) [125], l'ellipsométrie [126], la microscopie électronique à transmission [124] et la diffusion des rayons X à petit angle (SAXS) [127] et d'autres encore, ont été employées pour remonter à l'interaction et le changement des propriétés physiques de films minces de polymère exposés à du CO₂ supercritique. Les points les plus suivis sont : la variation de

l'épaisseur des films minces et le gonflement anormal, la localisation du CO₂ dans les films minces, et l'évolution de la T_g après exposition à du CO₂ en pression.

Nous allons dans ce qui suit présenter les principaux résultats qui découlent de ces études.

I-3-3-a- Gonflement anormal des films minces de polymère et interprétations

Un maximum anormal dans le gonflement du film mince supporté a été couramment observé dans les régions de pression où le CO₂ présente une grande compressibilité et une fluctuation de densité figure I-21a [123]. Ce gonflement est qualifié d'anormal en raison de son importance par rapport à l'épaisseur du film.

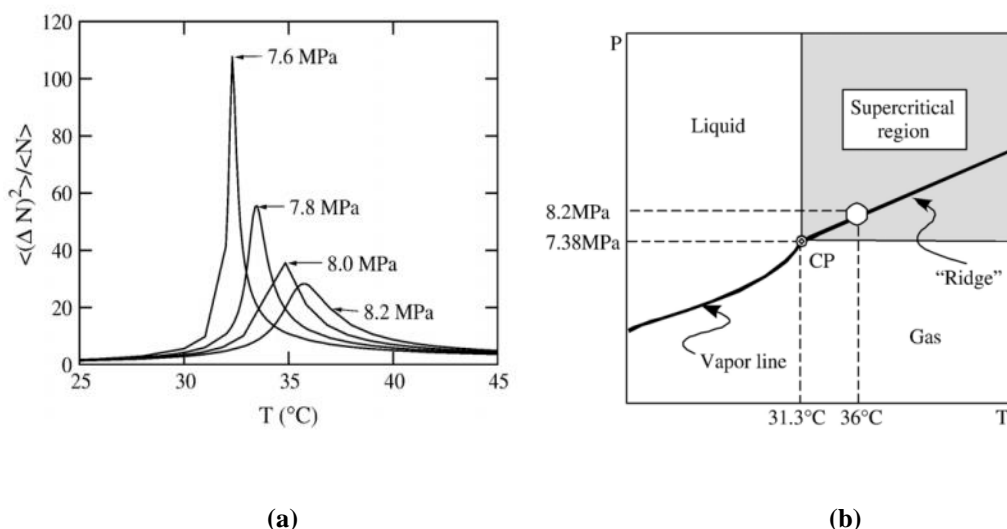


Figure I-21 : (a) La fluctuation de densité du CO₂ calculée en utilisant l'équation d'état pour 4 pressions différentes proche du point critique (b) Diagramme de phase schématisé du CO₂ près du point critique. Le point critique est notée CP et le cercle ouvert indique les conditions de température et de pression du CO₂ utilisées dans l'étude de Koga et al. [123]

Ce gonflement anormal a été rapporté dans plusieurs études portant sur plusieurs polymères, y compris dans le PS [123,125,128-133], le PMMA [129,134], le polybutadiène (PB) [129] et le copolymère statistique de styrène-co-butadiène (SBR) [129-130]. En revanche, pour le gonflement du polymère en masse, il n'a jamais été signalé qu'il présente un

tel comportement. La figure I-22 présente une comparaison typique entre les isothermes de gonflement d'un échantillon de PS en couche mince et en polymère massique en interaction avec du CO₂. Le gonflement anormal se produit sur la ligne de fluctuations de densité (« ridge of density fluctuation ») dans le diagramme de phase du CO₂, qui est une ligne continue qui sépare les régions de type liquide et de type gaz dans la zone supercritique comme le montre la figure I-21b [123,129]. En général, plus on s'approche du point critique, plus la compressibilité de CO₂ fluide devient évidente, et par conséquent plus le gonflement est important. Par exemple, dans la figure I-22, le maximum de gonflement qui apparaît à 50°C à plus haute pression est plus petit et plus large que celui à 36°C. Il a été également montré que le gonflement dans les couches minces pourrait dépasser celui dans les polymères en masse dans les régions à haute pression et compressibilité [129,134,135]. Dans le même sens, Yuan Li et al. [136] ont comparé le gonflement des films minces de PS de leurs travaux avec le gonflement du PS massique des travaux de Chang et al. [109] et Zhang et al. [104] à 35 et 50°C. Ils ont trouvé que le gonflement des films minces est supérieur à celui du « bulk » par 1% pour les pressions inférieures à celles du maximum du gonflement anormal. Par contre, le gonflement est beaucoup plus important lorsqu'on s'approche du point critique.

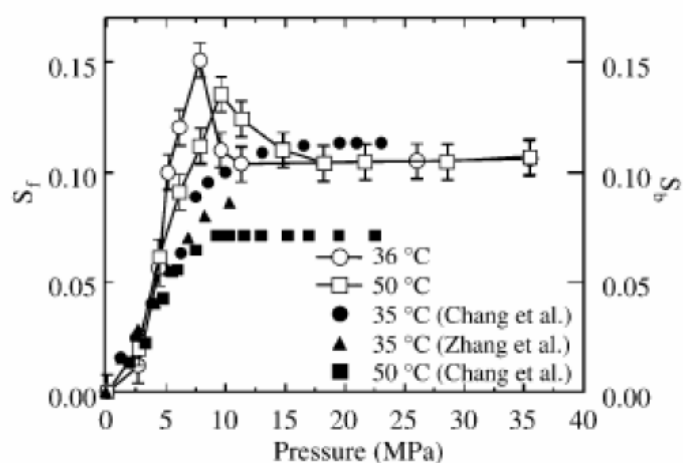


Figure I-22 : Comparaison des isothermes de gonflement entre film mince de PS deutéré et le polymère (PS) en masse en CO₂ [129]

Koga et al. [129,130] ont également constaté que l'apparition d'un gonflement anormal peut être reliée au rayon de giration du polymère (R_g). Lorsque le rapport de l'épaisseur du film sur R_g est supérieur à 10, le film présente un comportement très proche de celui du polymère en masse. En d'autres termes, la dilatation anormale est un effet de surface qui s'étend sur une distance de seulement $\sim 10R_g$. Pour une distance inférieure à $3R_g$, l'effet est plus prononcé. Les auteurs ont également montré que la dilatation anormale est un phénomène universel quel que soit le choix du polymère, et l'étendue du gonflement sur la ligne de fluctuation de densité est plus liée à l'élasticité du polymère qu'au paramètre de solubilité lui-même [129,137]. Ce résultat indique clairement le rôle de la compressibilité de CO_2 dans le gonflement anormal du polymère. Au-delà de la ligne où la fluctuation de la densité peut être ignorée, l'affinité de CO_2 pour le polymère reprend un rôle très important dans l'évolution de l'épaisseur du film. Le facteur de gonflement du PMMA continue à augmenter jusqu'à 45% à la pression de 70 MPa et la température de 36°C, alors que pour d'autres polymères il chute sur un plateau [129]. Les auteurs expliquent ce gonflement anormal par une amélioration de la solubilité du dioxyde de carbone, en raison d'un changement de sa densité le long d'une ligne matérialisant la "ligne des fluctuations de densité". Près du point critique, les fluctuations thermiques microscopiques des molécules de CO_2 deviennent fortement corrélées. Des domaines dynamiques de taille différente, conduisent à grande échelle à des fluctuations de densité cohérente [138]. Il est suggéré que les isothermes de gonflement dépendent de la densité loin des conditions de crêtes, et dépendent des fluctuations de densité quand on s'approche de ces conditions [128-130,133,137,139-140].

Sirard et al. [134] ont mis en évidence l'existence de ce maximum de gonflement dans les films minces de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) déposés sur du silicium. Il a été observé par ellipsométrie spectrométrique in-situ. Les auteurs expliquent ce comportement

par une séparation de phase en domaines riches en CO₂ et d'autres riches en PMMA dans le film. Un mécanisme de décomposition spinodale (formation de micro-bulles) pourrait expliquer ce phénomène à la faveur d'une augmentation de la compressibilité isotherme du CO₂. En fait, cette dernière présente un maximum autour de la pression critique qui est connue pour jouer un rôle clé sur la stabilité de phase [141].

I-3-3-b- Localisation du CO₂ dans les films minces

Tout comme pour les interprétations du gonflement, la localisation du CO₂ dans les films minces exposés et gonflés au CO₂ est un sujet qui fait toujours débat.

Koga et al. [130] ont confirmé par les résultats de la réflectivité de neutrons qu'il s'agit de l'absorption du CO₂ par le film mince et non pas de l'adsorption d'une couche liquide de CO₂ à la surface et/ou à l'interface. Par contre, Wang et Sanchez ont montré à l'aide d'un calcul théorique que dans tous les cas, il s'agit d'un phénomène d'adsorption de CO₂ liquide à la surface et non pas absorption de CO₂ par le polymère: l'adsorption de surface pour une surface attractive est proportionnelle à la compressibilité du fluide [142]. En revanche, Yuan Li et al. [136] ont montré que α_m (gonflement de la couche du milieu la plus volumineuse) dans un modèle comprenant 3 couches (couche CO₂/polymère, couche de polymère massique et couche polymère/substrat), présente un max de gonflement anormal qui est compatible avec le comportement de tout le film. Cela leur permet de conclure que le gonflement anormal du film ne peut pas être expliqué que par l'excès d'adsorption du CO₂ à l'interface (couche CO₂/polymère et couche polymère/substrat), mais aussi un grand rôle est attribué au gonflement de la couche massique du polymère. Toutefois, Sirard et al. ont contredit la plupart de ces interprétations en expliquant, à partir de leurs analyses [77], que le gonflement ne peut pas être causé par un seul des éléments suivants : l'excès d'adsorption de CO₂ sur la couche de surface du polymère, la sorption du CO₂ dans la couche massique du

polymère et l'interaction du CO₂ avec le substrat. Pour le premier point, par exemple, ils ont expliqué que le gonflement anormal ne peut pas être expliqué par l'adsorption d'une couche de CO₂ car sinon on aurait un gonflement anormal absolu similaire pour toutes les épaisseurs de films, ce qui n'est pas le cas [134].

Dans le paragraphe suivant, nous présentons les rares travaux qui traitent l'influence du CO₂ sur la Tg des films minces.

I-3-3-c- Influence du CO₂ sur la Tg des films minces

Bien qu'un certain nombre d'études aient été publiées sur l'évolution de la Tg dans les films minces de polymères, peu de recherches ont été faites sur l'influence du CO₂ sur cette dernière. En effet, vu l'évolution et la multiplication des utilisations des films minces en interaction avec le CO₂, il est intéressant d'explorer l'effet de l'exposition à du CO₂ sur la Tg des films minces.

Pham et al. ont utilisé l'ellipsométrie à haute pression pour étudier l'évolution de la transition vitreuse en fonction de l'épaisseur de films minces de PMMA [143] et de PS [144] sur substrat de silicium oxydé (SiOx/Si), ainsi que les effets de la température et de la pression de CO₂. Les résultats sont représentés pour le PS dans la figure I-23. Une dépendance de P_g en fonction de l'épaisseur du film est clairement observée dans les deux polymères. Comme le film devient plus mince, la pression requise pour induire la dévitrification diminue, suivant une tendance très similaire à la réduction de la Tg en fonction de l'épaisseur couramment observé dans les films minces (figure I-23). En particulier, l'introduction du CO₂ modifie considérablement la Tg du PMMA/SiOx/Si en film mince. En l'absence de CO₂, ce dernier présente une augmentation dans la valeur de la Tg en film mince par rapport à celle du polymère en masse dans les conditions ambiantes en raison de la forte interaction entre le PMMA et le substrat [44,145]. Sous CO₂, une diminution de la Tg est

observée. Trois effets possibles ont été proposés pour expliquer cette déviation de la T_g : i) la plastification du PMMA induite par le CO_2 grâce à l'interaction avec les groupes carbonyles dans les chaînes, puis l'affaiblissement de l'interaction PMMA/ SiO_x ; ii) une couche adsorbée de CO_2 près de la surface de silicium atténuerait l'influence des interactions polymère/substrat. La concurrence du CO_2 à interagir avec les groupes hydroxyles sur le substrat, limiterait le nombre de liaisons hydrogènes entre le PMMA et les groupes hydroxyles ; iii) une forte adsorption du CO_2 sur la surface du film mince, comme expliqué précédemment dans les isothermes de gonflement anormal. Tous ces effets, rassemblés, encouragent la transition vitreuse à se produire à des pressions plus faibles avec la diminution de l'épaisseur du film. Les mêmes observations de diminutions de la P_g en fonction de l'épaisseur du film ont été mises en évidence par Meli et al. [146].

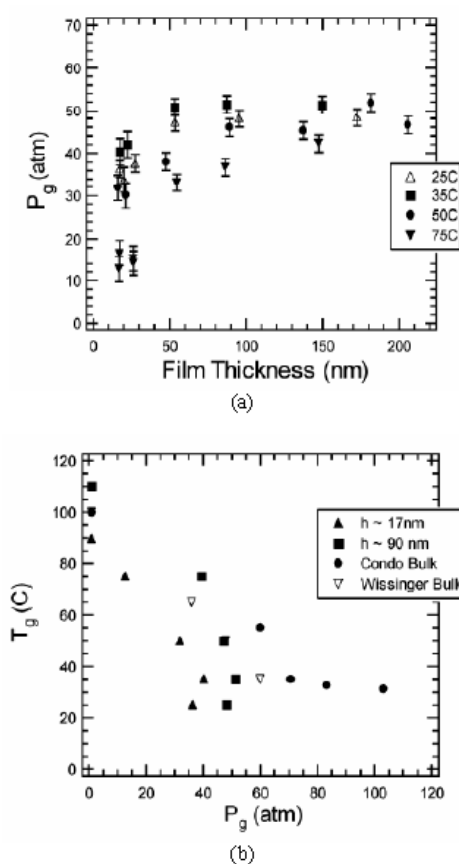


Figure I-23: a) P_g de films minces de PS en fonction de l'épaisseur. b) Valeurs du couple (T_g , P_g) pour différents épaisseurs de films et pour le bulk de PS [144]

Des mesures directes de Tg ont été réalisées par Yang et al. [147,148] sur des films minces de PLGA exposés ex-situ à différentes pressions de CO₂. Ils ont mesuré la Tg par AFM en utilisant la méthode de l'implantation des nanoparticules d'or sur la surface de film mince [149,150]. En fait, dans cette technique, à chaque température, l'AFM est utilisé pour mesurer la valeur de l'enfoncement des nanoparticules d'or dans le film. Une Tg (qui n'est autre que la température de mesure) est attribuée à la couche surfacique d'épaisseur égale à l'épaisseur de l'enfoncement de la nanoparticule d'or. Les auteurs ont remarqué que l'épaisseur de l'enfoncement de la nanoparticule dans les films exposés est dépendante de la pression d'exposition et de la température de mesure. Ils ont observé que pour une même température de mesure, plus la pression d'exposition est grande, plus l'épaisseur d'enfoncement de la nanoparticule est grande. Ils ont conclu que la Tg de surface diminue fortement avec la pression d'exposition des films.

I-4 Conclusions, controverses et positionnement du sujet

A l'issue de cette étude bibliographique, nous remarquons que, malgré le grand nombre de travaux dédiés à ce sujet, les points de controverses sont nombreux!

Pour l'étude des films minces sans interaction avec le CO₂, les résultats ne sont jamais unanimes surtout en ce qui concerne d'une part l'évolution de la Tg des films minces de PS (diminution, augmentation, pas d'évolution) et d'autre part l'interprétation des résultats liés à l'évolution de la Tg (localisation de la Tg mesurée par différentes techniques, effets dominants sur l'évolution de la Tg : effets de surface, interactions à l'interface, épaisseur du film, effet de confinement, ...).

Concernant l'étude des films minces en interaction avec le CO_2 , nous avons pu constater l'intérêt qui a été porté au gonflement dû à l'absorption du CO_2 dans les films minces. La quantité de CO_2 absorbée en fonction de la pression est alors déterminée. La nature et la cause du gonflement anormal ainsi que la localisation du CO_2 dans le film reste un sujet qui fait débat (excès de CO_2 à la surface du film, excès de CO_2 à l'interface avec le substrat, distribution homogène de CO_2 dans tout le film,...).

Toutefois, il n'y a pas eu, à notre connaissance, d'études relatant ce qui se passe dans le film lors du retour à pression atmosphérique par dépressurisation du CO_2 . Nous avons également remarqué l'absence de travaux qui étudient comment la T_g de polymères en films minces est affectée par l'exposition à du CO_2 .

Ce travail de thèse s'est concentré sur le rôle du confinement dans des films ultra minces de PS sur l'évolution de :

- i- la densité de ces films en fonction de leur épaisseur par différentes techniques d'une part.
- ii- la T_g de films minces en analysant les résultats obtenus sur les mêmes films par différentes techniques de mesure d'autre part.

Nous montrons grâce à cette étude les avantages et inconvénients de chaque technique ; ce qui nous permet d'appréhender les raisons des possibles divergences d'interprétation lorsque les études sont menées par une seule technique.

Après une étude très détaillée du comportement des films minces de PS dans des conditions normales, nous abordons dans une autre partie importante de ce travail le comportement de films ultra minces de PS exposés à du CO_2 . L'étude est motivée par la possibilité de suivre l'évolution de l'épaisseur du film en fonction de la pression de CO_2 par

des mesures *in-situ* de réflectivité des rayons X (RRX) faites au rayonnement synchrotron (ESRF ligne ID10B). Cette étude nous a permis de quantifier la quantité de CO₂ qui reste dans le film à l'aide du calcul des profils de densité électronique avant et après exposition.

Finalement dans une dernière partie nous abordons l'étude *ex-situ* du gonflement des films minces en fonction de la vitesse de dépressurisation de la cellule de CO₂ ainsi que la cinétique de retour à l'équilibre des films gonflés. En outre, nous montrons comment évolue la T_g de films fraîchement exposés à du CO₂ après gonflement.

Références

- [1] Thèse de Abderrahim El Ouakili, Université Bretagne Sud (2011).
- [2] S. Etienne, L. David, E. Gaudry, P. Lagrange, J. Ledieu J. Steinmetz, «Les matériaux de A à Z », Editeur : Dunod , (2008)
- [3] A. Lambert, *Glass Transition Measurements on Polystyrene by Differential Scanning Calorimetry*. Polymer, 1969 – Elsevier
- [4] Marion D. Griffiths and L. J. Maisey, “**On the reproducibility of Tg measurements on polystyrene using DSC**”, *Polymer*, 1976, Vol 17, October
- [5] Fox, T.G. and Flory, **Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight**, *J. appl. Phys.* 21, 581 (1950)
- [6] Fox, T.G. and Flory, P.J ; **The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight**, *J. Polym. Sci.* (1954) 14, 315
- [7] K. Ueberreiter and G. Kanig, **Self-plasticization of polymers**, *J. Colloid Sci.* 7, 569 (1952).
- [8] G. Kanig, **Zur Theorie der Glasstemperatur von Polymerhomologen, Copolymeren und weichgemachten Polymeren**, *Kolloid Z.* 190, 1 (1963).
- [9] Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K.; **The glass transition in thin polymer films**, *Advances in Colloid and Interface Science* 94 (2001) 167-196.
- [10] J. L. Keddie, R. A. L. Jones and R. A. Cory. **Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films**, *Europhysics Letters*, 27 (1), pp. 59-64 (1994).
- [11] Fox, T.G. and Flory, **Further studies on the melt viscosity of polyisobutylene**, *J. Phys. Chem.*, 55, 221 (1951)
- [12] L. P. Blanchard, J. Hesse and S. Lal Malhotra, , **Effect of molecular weight on glass transition by differential scanning calorimetry**, *Can. J. Chem.* 52, 3170 (1974)
- [13] M. J. Richardson and N. G. Savill, **Volumetric properties of polystyrene: influence of temperature, molecular weight and thermal treatment**, *Polymer*, 1977, Vol 18, January
- [14] Combey, M.; *Plasticisers, Stabilisers, and Fillers*, Iliffe Books Ltd: London, 1972.
- [15] Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*, 3rd; John Wiley & Sons: New York, 1984.
- [16] Charrier, J.-M. *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser Publishers: New York, 1991.
- [17] Shine, A. D. in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. E. Mark Eds; AIP Press: New York, 1996, 249-256.
- [18] Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D. **The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids**, *J. of the Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 3701-3707.
- [19] R.A.L. Jones, R.W. Richards, **Polymers at surfaces and interfaces**. Cambridge University. Press, UK, 1999.
- [20] Wilson, M. S.; Gottesfeld, S.; **Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes**, *J. Applied Electrochemistry* 1992, 22, 1-7.

- [21] Beard, P. C.; Mills, T. N.; **Extrinsic optical-fiber ultrasound sensor using a thin polymer film as a low-finesse Fabry-Perot interferometer**, *Applied Optics* (1996), 35, 663-675.
- [22] Jaszewski, R. W.; Schiff, H.; Schnyder, B.; Schneuwly, A.; Groning, P.; **The deposition of anti-adhesive ultra-thin teflon-like films and their interaction with polymers during hot embossing**, *Applied Surface Science* (1999), 143, 301-308.
- [23] Scheer, H. C.; Schulz, H.; **A contribution to the flow behaviour of thin polymer films during hot embossing lithography**, *Microelectronic Engineering* (2001), 56, 311-332.
- [24] C.L.Wu, Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich, **Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene nanocomposites**, *Comp. Sci. Tech.* 62 (2002) 1327.
- [25] F. Hussain, M. Hojiati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Review Article. *Journal Of Composite Materials*, (2006), 40(17), Pp. 1511-1575
- [26] B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J.-A.E. Månson, P. Fayet, **Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers**, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 7107
- [27] C. Devaux, F. Cousin, E. Beyou et J.P. Chapel, **Low swelling capacity of highly stretched polystyrene brushes**, *Macromolecules*, 38 (2005), 4296-4300.
- [28] G. Beaucage, R. Composto, and R. S. Stein, **Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films**, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 31, 319 (1993).
- [29] W. J. Orts, J. H. van Zanten, W. L. Wu, and S. K. Satija, **Observation of temperature dependent thicknesses in ultrathin polystyrene films on silicon**, *Phys. Rev. Lett.* 71, 867 (1993).
- [30] W. L. Wu, J. H. van Zanten, and W. J. Orts, **Film Thickness Dependent Thermal Expansion in Ultrathin Poly(methyl methacrylate) Films on Silicon**, *Macromolecules* 28, 771 (1995).
- [31] Vasenin, R. M. *Vysokomol. Soedin.* **1961**, 3, 679; *Polym. Sci. USSR* **1961**, 3, 608.
- [32] de Gennes, P.-G. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1980**, B291, 219.
- [33] Prager, S.; Tirrell, M. **The Healing-Process at Polymer-Polymer Interfaces**, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5194.
- [34] Kim, Y.-H.; Wool, R. P. **A Theory of Healing at a Polymer-Polymer Interface**, *Macromolecules* **1983**, 16, 1115.
- [35] Kline, D. B.; Wool, R. P. **Polymer welding relations investigated by a lap shear joint method**, *Polym. Eng. Sci.* **1988**, 28, 52.
- [36] Jud, K.; Kausch, H. H.; Williams, J. G. J. *Mater. Sci.* **1981**, 16, 204.
- [37] Yuri M. Boiko and Robert E. Prud'homme, **Bonding at symmetric polymer/polymer interfaces below the glass transition temperature**, *Macromolecules*, 1997, 30, 3708-3710.
- [38] Zhao W. et al., **Wetting properties of thin liquid polyethylene propylene films**, *Phys. Rev. Lett.*, 70 (1993) 1453.
- [39] Reiter G., **Dewetting of thin polymer films**, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 75.
- [40] Reiter G, **Mobility of polymers in films thinner than their unperturbed size**, *Europhys. Lett.* 23, (1993) 579

- [41] Redon C., Brochard-Wyart F. and Rondelez F., **Dynamics of dewetting**, *Phys. Rev. Lett.*, 66 (1991) 715.
- [42] Plazek D. J. and O'Rourke V. M., **Viscoelastic behavior of low molecular weight polystyrene**, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 9 (1971) 209.
- [43] Tsui, O. K. C.; Russell, T. P. and Hawker, C. J.; **Effect of interfacial interactions on the glass transition of polymer thin films**, *Macromolecules*, 34(16), 5535-5539, (2001)
- [44] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Faraday Discuss.* 1994, 98, 219
- [45] Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; **Effect of polydispersity on surface molecular motion of polystyrene films**, *Macromolecules* 1997, 30, 6626.
- [46] Tanaka, K.; Taura, A.; Ge, S.-R.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; **Molecular weight dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film**, *Macromolecules* 1996, 29, 3040.
- [47] D.S.Fryer, R.D.Peters, E.J.Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F.Nealey, C.Cwhite, W.Wu, **Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness**, *Macromolecules*, 34, 5627 (2001)
- [48] Zhang, C.; Fujii, Y. And Tanaka, K. **Effect of Long Range Interactions on the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films**, *Macro Lett* 2012, 1, 1317-1320.
- [49] Yves Grohens, Loic Hamon, Jiri Spevacek, Yves Holl. **The gel-like structure of polymer in thin films: an explanation of the thickness dependent glass transition?**, *Macromol. Symp.* 2003, 203, 155-164.
- [50] Y. Grohens, M. Brogly, C. Labbe, M. David, and J. Schultz, **Glass transition of stereoregular poly (methyl methacrylate) at interfaces**, *Langmuir* 14 (1998) 2929.
- [51] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, and Y. Holl, **Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films**, *Eur. Phys. J. E*, 8 (2002) 217.
- [52] H.S. Shin, Y.M. Jung, T.Y. Oh, T. Chang, S.B. Kim, D.H. Lee, and I. Noda, **Glass Transition Temperature and Conformational Changes of Poly(methyl methacrylate) Thin Films Determined by a Two-Dimensional Map Representation of Temperature-Dependent Reflection–Absorption FTIR Spectra**, *Langmuir*, 18 (2002) 5953.
- [53] H. Richardson, M. Sferrazza, and J.L. Keddie, **Influence of the glass transition on solvent loss from spin-cast glassy polymer thin films**, *Eur. Phys. J. E*, 12 (2003) s01.
- [54] H. Richardson, Í. López-García, M. Sferrazza, and J.L. Keddie, **Thickness dependence of structural relaxation in spin-cast, glassy polymer thin films**, *Phys. Rev. E*, 70 (2004) 051805.
- [55] F. Xie, H.F. Zhang, F.K. Lee, B. Du, and O.K.C. Tsui, **Effect of low surface energy chain ends on the glass transition temperature of polymer thin films**, *Macromolecules*, 35 (2002) 1491.
- [56] A.M. Mayes, **Glass transition of amorphous polymer surfaces**, *Macromolecules*, 27 (1994) 3114.
- [57] Fakhraai, Z.; Forrest, J. A.; **Probing Slow Dynamics in Supported Thin Polymer Films**, *Phys. Rev. Lett.* (2005), 95, 025701.

- [58] J.H. Van Zanten, W.E. Wallace et W.L. Wu, **Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films**, *Phys. Rev. E* 53 (1996) R2053.
- [59] G.B. Demaggio, W.E. Frieze, D.W. Gidley, M.Zhu, H.A. Hristov, A.F. Yee, **Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films**, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1524.
- [60] R.D. Priestley, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson, **Physical Aging of Ultrathin Polymer Films above and below the Bulk Glass Transition Temperature: Effects of Attractive vs Neutral Polymer-Substrate Interactions Measured by Fluorescence**, *Macromolecules* 38 (2005) 654.
- [61] K. Fukao, Y. Miyamoto, **Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene**, *Phys. Rev. E* 61 (2000) 1743.
- [62] O.K.C. Tsui, H.F. Zhang, **Effects of chain ends and chain entanglement on the glass transition temperature of polymer thin films**, *Macromolecules* 34 (2001) 9139.
- [63] K. Dalnoki-Veress, J.A. Forrest, P.G. de Gennes et J.R. Dutcher, **Glass Transition Reductions in Thin Freely-standing Polymer Films: a Scaling Analysis of Chain Confinement Effects**, *J. Phys. IV*, 10 (2000) 221.
- [64] J.D. McCoy et J. Curro, **Conjectures on the glass transition of polymers in confined geometries**, *J. Chem. Phys.* 116 (2002) 9154.
- [65] J.A. Torres, P.F. Nealey et J.J. de Pablo, **Molecular simulation of ultrathin polymeric films near the glass transition**, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 3221.
- [66] Y.C. Jean, R. Zhang, H. Cao, J. Yuan, C. Huang, B. Nielsen, P. Asoka-Kumar, **Glass transition of polystyrene near the surface studied by slow-positron-annihilation spectroscopy**, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) R8459.
- [67] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M.; **The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers**, *Nature Materials* (2003), 2, 695-700.
- [68] R.D. Priestley, C.J. Ellison, L.J. Broadbelt, J.M. Torkelson, **Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between**, *Science*, 309 (2005) 456.
- [69] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.F. Bardeau, Y. Grohens, **Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry**, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 6, (2011), 2031–2036
- [70] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.F. Bardeau, Y. Grohens, **Glass transition temperatures of isotactic poly (methymethacrylate) thin films and individual chains probed by multi wavelength ellipsometry**, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56, 13703 (2011)
- [71] Bruno, T. J.; Ely, J. F. *Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications*, CRC Press: Boston, 1991.
- [72] Kazarian, **Polymer processing with supercritical fluids**, *S. G. Polym. Sci. Ser. C.* 2000, 42, 78.
- [73] DeSimone, J. M.; **Practical approaches to green solvents**, *Science.* 2002, 297, 799-803.
- [74] Cooper, A. I.; DeSimone, J. M. *Current Opinion In Solid State & Materials Science* 1996, 1, 761-766.
- [75] Cooper, A. I.; **Polymer synthesis and processing using supercritical carbon dioxide**, *J. Mater. Chem.* 2000, 10, 207-234.

- [76] HSDB (Hazardous Substances Data Bank): <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>.
- [77] Thèse de Stephen Michael Sirard, The University of Texas at Austin (2003).
- [78] DeSimone, J. M.; **Practical approaches to green solvents**, *Science* **2002**, 297, 799-803.
- [79] McHugh, M. A.; Krukonis, V.J. *Supercritical Fluid Extraction*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann, 1994.
- [80] K.P. Johnston, ACS Symposium Series 406, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, p. 1.
- [81] Kiran, E.; Brennecke, J. F.; *Supercritical Fluid Engineering Science*, American Chemical Society: Washington D.C., 1991.
- [82] Smith, J. M.; VanNess, H. C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 4th ed.; MacGraw Hill, Inc.: New York, 1987.
- [83] J. J. Shim, K.P. Johnston, *Adjustable solute distribution between polymers and supercritical fluids*, *AIChE J.* 35 (1989) 1097.
- [84] R.M. Conforti, T.A. Barbari, **A thermodynamic analysis of gas sorption-desorption hysteresis in glassy polymers**, *Macromolecules* **26** (1993) 5209.
- [85] Kikic, I.; Vecchione, F.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Eva, F.; Elvassore, N.; **Polymer plasticization using supercritical carbon dioxide: experiment and modeling**, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 3022-3029.
- [86] Canelas, D. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M.; **Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: importance of effective surfactants**, *Macromolecules* **1996**, 29, 2818-2821.
- [87] Quadir, M. A.; Rodd Snook; Gilbert, R. G.; DeSimone, J. M.; **Emulsion polymerization in a hybrid carbon dioxide/aqueous medium**, *Macromolecules* **1997**, 30, 6015-6023.
- [88] DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Eisbernd, C. S.; **Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide**, *Science*. **1992**, 257, 945-947.
- [89] Magee, J. W. *Supercritical Fluid Technology*, Bruno, T. J.; Ely, J. F., Eds.; CRC Press: Boston, 1991; p 325-334.
- [90] Tsiptsias, C.; Stefopoulos, A.; Kokkinomalis, I.; Papadopoulou, L.; Panayiotou, C.; **Development of micro-and nano-porous composite materials by processing cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂**, *Green Chemistry*. **2008**, 10, 965-971.
- [91] Kirby, C. F.; Mchugh, M. A., **Phase behavior of polymers in supercritical fluid solvents**, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 565-602.
- [92] Kamiya, Y.; Mizoguchi, K.; Terada, K.; Fujiwara, Y.; Wang, J.-S.; **CO₂ sorption and dilation of poly (methyl methacrylate)**, *Macromolecules* **1998**, 31, (2), 472- 478.
- [93] Barrer, R. M.; Barrie, J. A.; Slater, J.; **Sorption and diffusion in ethyl cellulose. Part III. Comparison between ethyl cellulose and rubber**, *J. Polym. Sci.* **1958**, 27, 177.
- [94] Vieth, W. R.; Howell, J. M.; Hsieh, J. H., **Dual sorption theory**. *J. Membr. Sci.* **1976**, 1, (2), 177-220.
- [95] Wang, J.-S.; Kamiya, Y., **Evaluation of gas sorption parameters and prediction of sorption isotherms in glassy polymers**, *Journal of Polym Science: Part B: Polymer Physics* **2000**, 38, 883-888.

- [96] Lacombe, R. H. ; Sanchez, I. C.; *Statistical thermodynamics of fluid mixtures*, J. Phys. Chem. 1976, 80, 2568.
- [97] Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H., *An elementary equation of state for polymer liquids*, Polymer Letters Edition 1977, 15, 71-75.
- [98] Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H., *An elementary molecular theory of classical fluids. Pure fluids*, J. Phys. Chem. 1976, 80, (21), 2352-62.
- [99] Sanchez, I. C.; Lacombe, R. H., *Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions*, Macromolecules 1978, 11, (6), 1145-56.
- [100] Wissinger, R. G.; Paulaitis, M. E., *Swelling and sorption in polymer-carbon dioxide mixtures at elevated pressures*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 1987, 25, (12), 2497-510.
- [101] Kiszka, M. B.; Meilchen, M. A.; McHugh, M. A., *Modeling high-pressure gaz-polymer mixtures using the Sanchez-Lacombe equation of state*, Journal of Applied Polymer Science 1988, 36, (3), 583-97.
- [102] Sato, Y.; Fujiwara, K.; Takikawa, T.; Sumarno; Takishima, S.; Masuoka, H., *Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide and nitrogen in polypropylene, high-density polyethylene, and polystyrene under high pressures and temperatures*, Fluid phase equilibria 1999, 162, 261-276.
- [103] Sato, Y.; Yurugi, M.; Fujiwara, K.; Takishima, S.; Masuoka, H., *Fluid Phase Equilibria* 1996, 125, (1-2, 4th Asian Thermophysical Properties Conference, 1995), 129-138.
- [104] Zhang, Y.; Gangwani, K. K.; Lemert, R. M.; *Sorption and swelling of block copolymers in the presence of supercritical fluid carbon dioxide*, J Supercrit Fluids 1997, 11, 115.
- [105] Thèse de Dehua Liu, M.S., The Ohio State University (2006).
- [106] Kiran, E.; Xiong Y.; Zhuang W.; *Modeling polyethylene solutions in near and supercritical fluids using the sanchez-lacombe model*, Journal of Supercritical Fluids 1993, 6, (4), 193-203.
- [107] Xiong, Y.; Kiran E.; *Prediction of high-pressure phase behaviour in polyethylene/n-pentane/carbon dioxide ternary system with the Sanchez-Lacombe model*, Polymer 1994, 35, (20), 4408-15.
- [108] Xiong, Y.; Kiran, E.; *Comparison of Sanchez–Lacombe and SAFT model in predicting solubility of polyethylene in high-pressure fluids*, Journal of Applied Polymer Science 1995, 55, 1805-1818.
- [109] S. Chang, S. Park, J. Shim.; *Phase equilibria of supercritical fluid-polymer systems*, Journal of Supercritical Fluids 13 (1998) 113-119.
- [110] Q. Xu, J. Mi , C. Zhong; *Integral Equation Theory for Gas Sorption and Swelling of Glassy Atactic Polystyrene*, Ind. Eng. Res. 49, (2010), 4914-4922
- [111] Pantoula, M.; von Schnitzler, J.; Eggers, R.; Panayiotou, C.; *Sorption and swelling in glassy polymer/carbon dioxide systems: Part II—Swelling*, J. Supercrit. Fluids 2007, 39, 426.
- [112] Y. Kamiya, K. Terada, K. Mizoguchi, Y. Naito, *Sorption and partial molar volumes of organic gases in rubbery polymers*, Macromolecules 25 (1992) 4321.

- [113] Shieh, Y.-T.; Su, J.-H.; Manivannan, G.; Lee, P. H. C.; Sawan, S. P.; Spall, W. D.; **Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. II. Amorphous polymers**, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 59, 707-717.
- [114] Shieh, Y.-T.; Su, J.-H.; Manivannan, G.; Lee, P. H. C.; Sawan, S. P.; Spall, W. D.; **Interaction of supercritical carbon dioxide with polymers. I. Crystalline polymers**, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 59, 695-705.
- [115] Zhou, S.; Stern, S. A.; **The effect of plasticization on the transport of gases in and through glassy polymers**, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **1989**, 27, 205-222.
- [116] Bae, Y. C.; Gulari, E.; **Viscosity reduction of polymeric liquid by dissolved carbon dioxide**, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 63, 459-466.
- [117] Thèse de Vito Carlà, Università di Bologna (2007).
- [118] Wang, W.-c. V.; Kramer, E. J.; Sachse, W. H.; **Effects of high-pressure CO₂ on the glass transition temperature and mechanical properties of polystyrene**, *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition* **1982**, 20, 1371-1384.
- [119] Condo, P. D.; Johnston, K. P.; **In situ measurement of the glass transition temperature of polymers with compressed fluid diluents**, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, 32, 523-533.
- [120] R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, **Swelling and sorption in polymer-CO₂ mixtures at elevated pressures**, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 25 (1987) 2497.
- [121] R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, **Glass transitions in polymer/CO₂ mixtures at elevated pressures**, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 29 (1991) 631.
- [122] Wang and I; C. Sanchez. **Welding immiscible polymers with a supercritical fluid**, *Langmuir* 2007, 23, 12192-12195.
- [123] Koga, J. Jerome, M.H. Rafailovich, B. Chu, J. Douglas, S. Satija. **Supercritical fluid processing of polymer thin films: An X-ray study of molecular-level porosity**, *Advances in Colloid and Interface Science* 128-130 (2006) 217-226.
- [124] J. Yang, C. Liu, Y. Yang, B. Zhu, L. J. Lee, H. Chen, Y. C. Jean; **Analysis of polystyrene surface properties on thin film bonding under carbon dioxide pressure using nanoparticle embedding technique**, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 47, 1535-1542 (2009).
- [125] T. Koga , Y.-S. Seo , J. L. Jerome , S. Ge , M. H. Rafailovich , J. C. Sokolov , B. Chu , O. H. Seeck , M. Tolan and R. Kolb; **Low-density polymer thin film formation in supercritical carbon dioxide**, *Appl Phys Lett* 2003;83:4309.
- [126] Sirard, S. M.; Green, P. F.; Johnston, K. P.; **Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly (dimethylsiloxane) thin films with high pressure carbon dioxide**, *J Phys Chem B* 2001, 105, 766.
- [127] K. Nishikawa, A. A. Arai, T. Morita; **Density fluctuation of supercritical fluids obtained from small-angle X-ray scattering experiment and thermodynamic calculation**, *J. of Supercritical Fluids* 30 (2004) 249-257.
- [128] Koga, T.; Seo, Y.-S.; Hu, X.; Shin, K.; Zhang, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K.; **Dynamics of polymer thin films in supercritical carbon dioxide**, *Europhysics Letters* 2002, 60, (4), 559-565.

- [129] Koga, T.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Zhang, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K.; **The Role of Elasticity in the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Density Fluctuating Supercritical Fluids**, *Macromolecules* 2003, 36, 5236.
- [130] Koga, T.; Seo, Y. S.; Zhang, Y.; Shin, K.; Kusano, K.; Nishikawa, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Peiffer, D.; Occhiogrosso, R.; Satija, S. K.; **Density-Fluctuation-Induced Swelling of Polymer Thin Films in Carbon Dioxide**, *Phys Rev Lett* 2002, 89, 125506.
- [131] Koga T, Rafailovich MH, Sokolov JC, Chu B. **Supercritical carbon dioxide as a solvent for polymer thin films**, *Curr Top Colloid Interface Sci* 2002; 5:271.
- [132] Koga, T., Shin, K., Zhang, Y., Seo, Y.-S., Rafailovich, M.H., Sokolov, J., Chu, B., Satija, S.K., **Fluctuation-Induced Swelling of Polymer Thin Films-CO₂ Systems as Gas-Supercritical Transition**, *J. Phys. Soc. Japan.* 70, 347 (2001).
- [133] Koga T, Ji Y, Seo YS, Rafailovich MH, Sokolov JC, Satija SK. **Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide**, *J Polym Sci. Part B Polym Phys* 2004; 42:3282.
- [134] Sirard, S. M.; Ziegler, K. J.; Sanchez, I. C.; Green, P. F.; Johnston, K. P. **Anomalous properties of poly (methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide**, *Macromolecules* 2002, 35 1928.
- [135] Sirard, S. M.; Castellanos, H.; Green, P. F.; Johnston, K. P., **Spectroscopic ellipsometry of grafted poly (dimethylsiloxane) brushes in carbon dioxide**, *Journal of Supercritical Fluids* 2004, 32, (1-3), 265-273.
- [136] Yuan Li, Eun J. Park, Kwon T. Lim, Keith P. Johnston, Peter F. Green; **Role of Interfacial Interactions on the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Supercritical Carbon Dioxide**, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. Volume 45, Issue 11, (2007)1313–1324 .
- [137] Koga, T.; Akashige, E.; Reinstein, A.; Bronner, M.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K., **The effect of density fluctuations in supercritical fluids: new science and technology for polymer thin films**, *Physica B* 357 (2005) 73–79.
- [138] Stanley, H. E. **Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena**. Oxford: Oxford University Press, 1971.
- [139] Koga, T.; Li, C.; Sun, Y.; Brazin, A.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Douglas, J. F.; Mahajan, D., **Surface modification of polymeric nanocomposite thin films using supercritical carbon dioxide**, *Topics in Catalysis* 2005, 32, (3-4), 257-262.
- [140] Koga, T.; Gin, P.; Yamaguchi, H.; Endoh, M.K.; Asada, M.; Sendogdular, L.; Kobayashi, M.; Takahara, A.; Akgun, B.; Satija, S.K.; Sumi, T. **Generality of anomalous expansion of polymer chains in supercritical fluids**, *Polymer* 2011, 52, 4331-4336.
- [141] Sanchez, I. C.; Stone, M. T. In *Polymer Blends*; Paul, D. R.; Bucknall, C. B., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000; Vol. 1.
- [142] X. Wang and I. C. Sanchez, **Anomalous sorption of supercritical fluids on polymer thin films**, *Langmuir* 2006, 22, 9251-9253.
- [143] Pham, J. Q.; Sirard, S. M.; Johnston, K. P.; Green, P. F., **Pressure, Temperature, and Thickness Dependence of CO₂-Induced Devitrification of Polymer Films**, *Physical Review Letters* 2003, 91, (17), 175503/1-175503/4.

- [144] Pham, J. Q.; Johnston, K. P.; Green, P. F., ***Retrograde vitrification in CO₂/polystyrene thin films***, *Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108, (11), 3457-3461.2929-2932.
- [145] Grohens, Y.; Brogly, M.; Labbe, C.; David, M. O.; Schultz, J., ***Glass transition of stereoregular poly (methyl methacrylate) at interfaces***, *Langmuir* 1998, 14, (11), 2929.
- [146] Meli, L.; Pham, J. Q.; Johnston, K. P.; Green, P. F.; ***Polystyrene thin films in CO₂***, *Phys Rev E*. 2004, 69, 051601.
- [147] Y.Yang, L.J.Lee, ***Subcritical CO₂ Assisted Polymer Surface Engineering at Low Temperatures***, *Materials Research Society Proceedings*, Vol.843 (2004)
- [148] Thèse de Yong Yang, M.S., The Ohio State University (2005).
- [149] V.M. Rudoy, O.V. Dement'eva, I.V. Yaminskii, V.M. Sukhov, M.E. Kartseva and V.A. Ogarev, ***Metal nanoparticles on polymer surfaces: 1. a new method of determining glass transition temperature of the surface layer***, *Colloid Journal*, 64, 746 (2002).
- [150] J.H. Teichroeb and J.A. Forrest, ***Direct imaging of nanoparticle embedding to probe viscoelasticity of polymer surfaces***, *Phys. Rev. Lett.* 91, 016104/1 (2003).

Chapitre II : Méthodes de fabrication et caractérisation des films minces

II-1 Introduction	75
II-2 Généralités sur la fabrication des films minces de polymère	75
II-2-1 Matériau utilisé : Le Polystyrène	75
II-2-2 Nettoyage des plaquettes de silicium : traitement de surface du substrat	76
<i>II-2-2-a Nettoyage à l'éthanol et l'UV-Ozone</i>	77
<i>II-2-2-b Traitement piranha</i>	77
<i>II-2-2-c Traitement HF</i>	79
<i>II-2-2-d Vérification de l'état de surface par mesure d'angle de contact</i>	80
II-2-3 Dépôt des films minces par Spin-Coating	83
<i>II-2-3-a Principe de fonctionnement du spin-coating</i>	83
<i>II-2-3-b Théorie</i>	84
<i>II-2-3-c Avantages et inconvénients du dépôt par spin-coating</i>	85
II-2-4 Rôle des solvants et affinités des polymères	87
<i>II-2-4-a Etat de l'art et théories</i>	87
i- Notion du « bon solvant »	89
<i>II-2-4-b Choix du solvant : une comparaison entre le Toluène et le Xylène dans la fabrication des films minces de PS</i>	91
i- Introduction	91
ii- Préparations des solutions et des films minces	92
iii- Résultats et discussion	93
iv- Conclusion	94

II-1 Introduction

Ce chapitre est composé de deux grandes parties principales : Nous consacrerons la première partie à la conception des films minces de polystyrène et la deuxième partie à la description des méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse.

II-2 Généralités sur la fabrication des films minces de polymère

Notre étude ayant porté sur les films de Polystyrène, nous commençons ici par la présentation du polystyrène puis nous décrivons les étapes de fabrication des films minces.

II-2-1 Matériau utilisé : Le Polystyrène

Le polystyrène est un polymère vinylique. Structurellement, c'est une longue chaîne hydrocarbonée, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone (figure II-1). Le polystyrène est fabriqué par polymérisation radicalaire, à partir du monomère styrène. Le polystyrène atactique a des groupes phényles attachés de façon aléatoire d'un côté ou de l'autre de la chaîne principale.

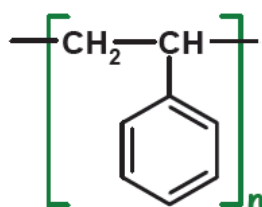


Figure II-1 : Le polystyrène

Le polystyrène atactique est vitreux à température ambiante. La température de transition vitreuse pour des masses moléculaires élevées est environ 100 °C. Sa masse volumique est égale à 1,06 g/cm³ et la masse molaire du monomère (Styrène) est 104 g/mole. Le polystyrène utilisé dans cette étude provient de « Polymer Source Inc » (Montréal-Canada). Les masses molaires et indices de polydispersité du PS dont nous disposons pour notre étude sont regroupés dans le tableau II-1 :

<i>Référence</i>	<i>M_w (g/mole)</i>	<i>M_n (g/mole)</i>	<i>I =M_w/M_n</i>
P5157-S	136500	130000	1.05
P5712-S	205000	221000	1.08
P8597-S	610000	781000	1.28

Tableau II-1 : Masses molaires et indices de polydispersité des polymères utilisés

Le polystyrène M_w =136500 g/mole est celui que nous avons utilisé principalement pendant cette thèse.

Dans ce qui suit, nous allons décrire les différentes étapes de la fabrication des films minces. Nous commencerons par la présentation des différents traitements de surface utilisés pour le nettoyage des substrats sur lesquels nous avons déposé nos films.

II-2-2 Nettoyage des plaquettes de silicium : traitement de surface du substrat

Les substrats utilisés sont des wafers de silicium intrinsèques (non dopés). Initialement, les wafers mesurent 76.2 mm de diamètre, ~400µm d'épaisseur avec une seule face polie d'orientation cristalline (100). Ce type de support est actuellement le plus utilisé pour ses propriétés particulières (conductivité, réflectivité, planéité à l'échelle sub-

nanométrique...). Le silicium s'oxyde naturellement : une couche de dioxyde de silicium d'environ 1.5 nm d'épaisseur recouvre le silicium. Pour obtenir une meilleure transmission en RRX et ellipsométrie, nous utilisons des substrats de Si dont la taille est d'au moins 2x2 cm². Ces wafers présentent souvent des impuretés à leur surface (contaminants organiques, particules métalliques,...) si bien qu'il est important d'effectuer un traitement pour les nettoyer.

II-2-2-a Nettoyage à l'éthanol et l'UV-Ozone :

Dans cette procédure de nettoyage, les substrats de Si sont immergés dans de l'éthanol et puis placés dans un bain à ultrasons 5-10 min ce qui permet de retirer les pollutions de tailles micrométriques et une grande partie des contaminants organiques. Après cette procédure, les morceaux de silicium sont séchés puis irradiés sous UV-Ozone pendant 10 min. Cette méthode consiste à exposer la surface à nettoyer sous un rayonnement Ultra-violet (UV) de longueur d'onde 254 nm, en présence d'un flux d'oxygène et de vapeur d'eau. Ceci donne lieu à la formation d'un oxygène radicalaire. Ce dernier oxyde la majorité des composés organiques en cassant les liaisons chimiques. La présence d'une atmosphère humide favorise la formation des radicaux OH[•], qui peuvent se greffer à la surface du silicium.

Il existe également des nettoyages des substrats par voie humide très utilisés comme les traitements Piranha et HF que nous allons décrire.

II-2-2-b Traitement piranha

Le mélange piranha est un mélange variable d'acide sulfurique (H₂SO₄) et de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Il sert à produire l'acide peroxysulfurique. Ce dernier est un acide oxydant très fort. Il permet d'activer la surface du substrat et de la nettoyer des résidus organiques. Une fois le matériau immergé dans la solution piranha, le processus de

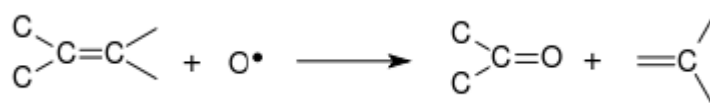
dégradation des contaminants organiques (principalement les carbohydrates) s'effectue en plusieurs étapes :

- **1^{ère} étape** : l'acide sulfurique élimine l'eau présente à la surface du wafer. Cela se produit car l'hydratation de l'acide sulfurique concentré est largement favorable thermodynamiquement.

- **2^{ème} étape** : elle consiste à convertir le peroxyde d'hydrogène en un oxydant suffisamment agressif pour dissoudre le carbone. Il s'agit d'une déshydratation énergétiquement favorable du peroxyde d'hydrogène pour former des ions hydronium, des ions bisulfate, et, transitoirement, des radicaux oxygène:



- **3^{ème} étape** : le radical oxygène, extrêmement réactif, permet à la solution piranha de dissoudre les atomes de carbone qui présentent une grande stabilité. Cela se réalise par fixation directe de l'oxygène à un carbone présent en surface, en formant un groupe carbonyle:



- **4^{ème} étape** : une réaction en chaîne se produit, dans laquelle une réaction du radical oxygène initie la propagation de réactions à une longue portée affectant d'autres atomes de carbone.

Au final, la surface de silice, débarrassée de ses contaminants et oxydée se trouve enrichie en groupement hydroxyles OH (ou groupements silanols) en surface (figure II-2) rendant la surface très hydrophile et réactive. En effet, ces groupements peuvent créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. L'hydrolyse de la silice s'effectue

naturellement en contact avec l'air, et est encore favorisée en milieu acide. Par ailleurs lorsque la surface est exposée à l'eau, une partie des groupements hydroxyles se dissocie rendant la charge de la surface négative en raison de la présence de groupement SiO^- .

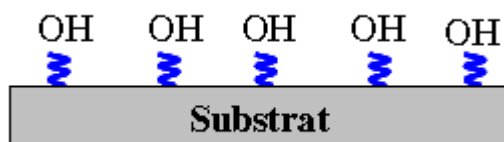


Figure II-2 : Surface de silice riche en liaison OH après un traitement piranha

Le schéma suivant (figure II-3) illustre le protocole expérimental que nous avons suivi pour ce traitement.

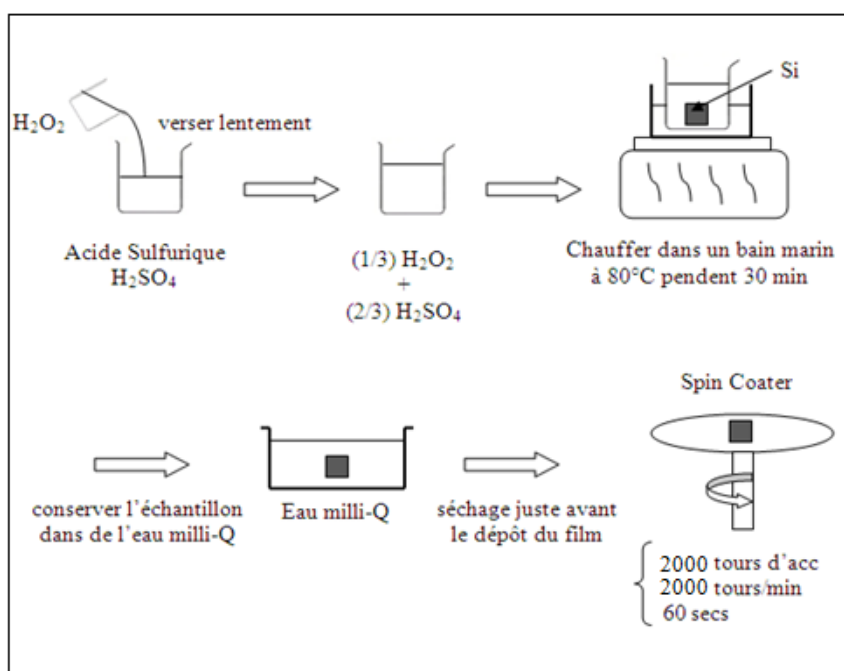


Figure II-3 : Protocole expérimentale pour le traitement Piranha

II-2-2-c Traitement HF (acide fluorhydrique)

La passivation du silicium par traitement dans l'acide fluorhydrique HF est connue depuis le début de la microélectronique, c'est-à-dire vers la fin des années 60. Cette procédure

permet la dissolution de la silice SiO_2 , oxyde natif présent en surface du silicium. La connaissance de la structure et de la nature chimique de la surface obtenue a été découverte plus tardivement. Pendant plus de vingt ans, l'énergie de la liaison silicium-fluor (6 eV contre 3,5 eV pour la liaison silicium hydrogène) suggérait que la stabilité chimique des surfaces résultait de la formation de liaisons Si-F [1]. Par la suite, des études de substrats de silicium traités dans du HF ont démontré l'absence de fluor par XPS [2] et la présence de liaisons Si-H en spectroscopie infrarouge en réflexions internes multiples (ATR) [2-6] et en transmission [7]. La compréhension du mécanisme de formation de la monocouche d'hydrure a été initiée par Ubara et al. [7]. Lorsqu'une liaison Si-F se forme à la surface, la forte polarité de la liaison Si-F polarise la liaison arrière Si-Si. Higashi, Chabal et al. [8] ont proposé qu'une molécule de HF s'insère dans cette liaison $\text{Si}^{+\delta}-\text{Si}^{-\delta}$ (figure II-4). Celle-ci est alors brisée, le fluor se liant au $\text{Si}^{+\delta}$ le plus proche de la surface, et l'hydrogène au $\text{Si}^{-\delta}$ situé en dessous. Malgré la forte énergie de liaison Si-F ($D = 565 \text{ KJ/mol}$), la grande électronégativité du fluor rend cette liaison instable, laissant donc la surface hydrogénée. La surface saturée en atome d'hydrogène monovalent est alors chimiquement passivée à cause de la faible différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et de silicium ($\Delta E_n = 0,3$). La surface ainsi obtenue est hydrophobe puisqu'elle présente un angle de contact de l'ordre de 70° .

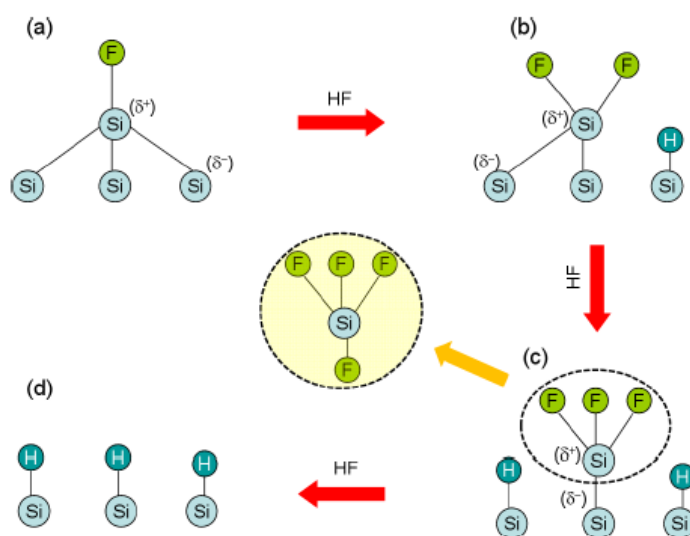


Figure II-4 : Présentation schématique du mécanisme de passivation par traitement HF

Une fois la chimie de surface comprise, plusieurs études ont porté sur la topographie de la surface obtenue après dissolution de la couche d'oxyde native. Les nombreuses analyses infrarouges réalisées ont montré l'influence du pH sur la rugosité de la surface [9-13]. Une caractérisation de surface par spectroscopie infrarouge par un pic fin centré à $2083,7\text{ cm}^{-1}$ uniquement visible en polarisation (p) a montré une présence des liaisons Si-H à la surface du silicium. Son absence en polarisation (s) montre que les liaisons Si-H formées sont orientées perpendiculairement à la surface (figure II-5). La finesse spectrale du mode observé suggère que les surfaces sont homogènes et planes à l'échelle atomique.

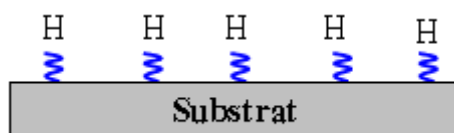


Figure II-5 : Schéma représentant les liaisons Si-H créées après un traitement HF de surface de Si

Le protocole expérimental que nous avons adopté pour le traitement HF est illustré dans la figure suivante (figure II-6).

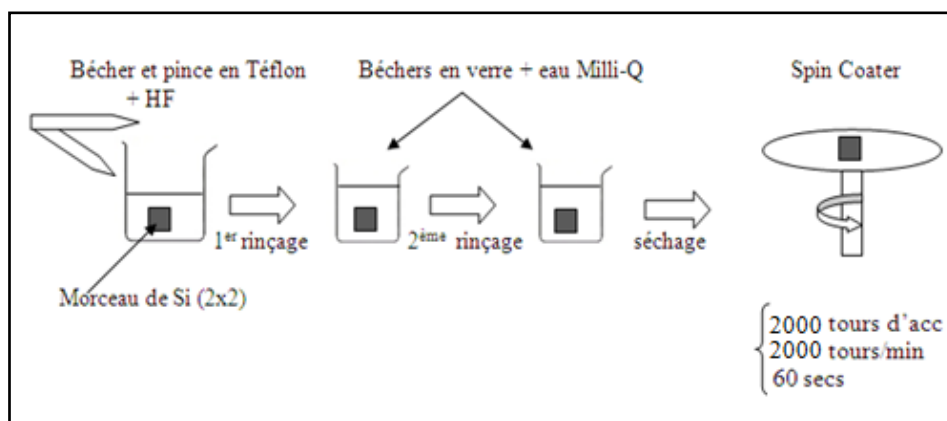


Figure II-6 : Protocole expérimentale pour le traitement HF

II-2-2-d Vérification de l'état de surface par mesure d'angle de contact

Pour s'assurer de l'état hydrophile ou hydrophobe de la surface après un traitement Piranha et HF respectivement, nous avons effectué des mesures d'angle de contact sur un substrat de Si après ces différents traitements comme le montre la figure suivante (figure II-7).

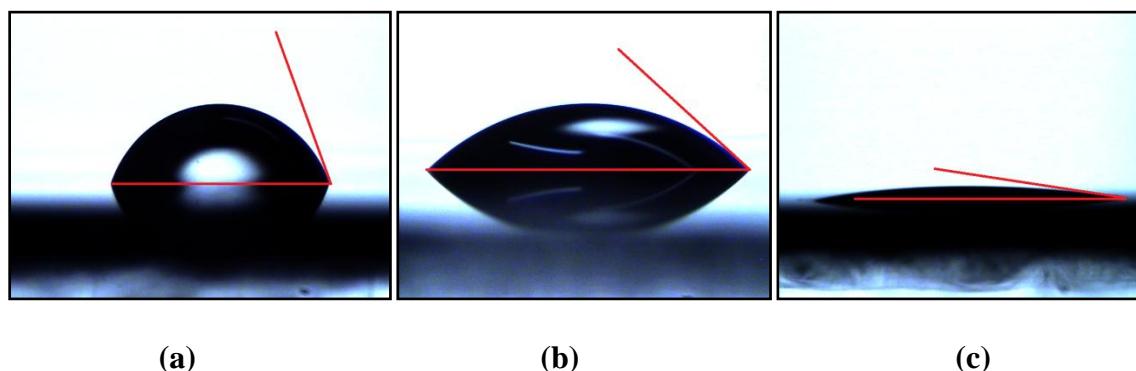


Figure II-7 : mesure d'angle de contact par une goutte d'eau sur un substrat de Si (a) traité HF, (b) nettoyé à l'Ethanol et (c) traité Piranha

Nous remarquons que la surface de Si traité est hydrophobe dans le cas du traitement HF avec un angle de contact (tracé en rouge sur la figure II-7) supérieur à 70° . Par contre, la surface est très hydrophile dans le cas du traitement Piranha avec un angle de contact très faible inférieur à 10° . Un simple nettoyage à l'éthanol (+ultrason pendant 5-10minutes) donne une surface qui se situe entre les deux traitements précédent du point de vue de l'hydrophobicité. Nous mesurons dans ce cas un angle de contact intermédiaire d'environ 40° .

Une fois les substrats de Si traités, il est possible de procéder aux dépôts des films minces de PS. Nous présentons dans le paragraphe suivant le principe de fonctionnement de la méthode que nous avons choisie pour le dépôt des films, à savoir le spin-coating.

II-2-3 Dépôt des films minces par spin-coating

Le principe du fonctionnement du spin-coating ainsi que la théorie associée à cette technique, sont présentés. Nous commentons ensuite les avantages qui ont favorisé le choix de cette méthode de dépôt.

II-2-3-a Principe de fonctionnement du spin-coating

La technique du dépôt par spin-coating a été utilisée depuis plusieurs décennies pour la fabrication de films minces. Le dépôt s'effectue à partir de solutions diluées de polymère en quelques dizaines de secondes par un étalement homogène contrôlé par la rotation du substrat. Cette rotation entraîne l'évaporation rapide du solvant qui donne naissance à un film de polymère. L'amincissement final du film est seulement dû à l'évaporation du solvant (Figure II-8).

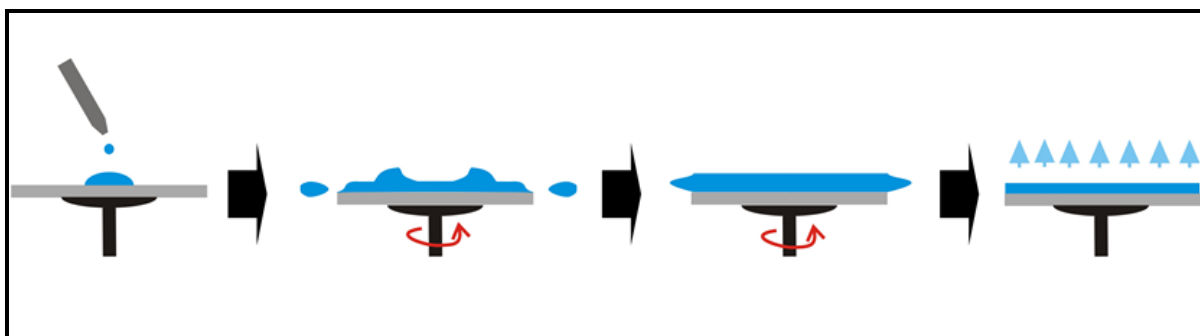


Figure II-8: Schéma de principe du spin-coating

Principalement, trois paramètres sont contrôlés dans l'utilisation de la tournette (spin-coater): l'accélération de la tournette jusqu'à la vitesse de rotation voulue, la vitesse de rotation du spin et le temps de rotation. Ces paramètres jouent un rôle clé sur l'épaisseur du film obtenu. Nous présentons dans la partie suivante la théorie principale du fonctionnement du spin-coating, à savoir la relation entre l'épaisseur du film et la vitesse de rotation du spin.

II-2-3-b Théorie

Comme nous venons de le mentionner, il existe trois paramètres qui peuvent influencer l'épaisseur du film. Le paramètre le plus important est la vitesse de rotation de la tournette. L'accélération de la tournette est aussi un des paramètres qui joue aussi un rôle sur l'épaisseur du film. Mais lorsqu'on met plusieurs gouttes de la solution préparée sur le substrat, on minimise au maximum l'effet de ce paramètre. Le dernier paramètre est le temps de rotation de la tournette.

La théorie reliant l'épaisseur des films minces spin-coatés à la vitesse de rotation du spin a été reportée par plusieurs groupes.

Lora L. Spangler et al. [14] ont tracé la variation de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation du spin pour différentes M_w dans le cas de deux polymères (PS et PMMA) (figure II-9) pour une concentration donnée.

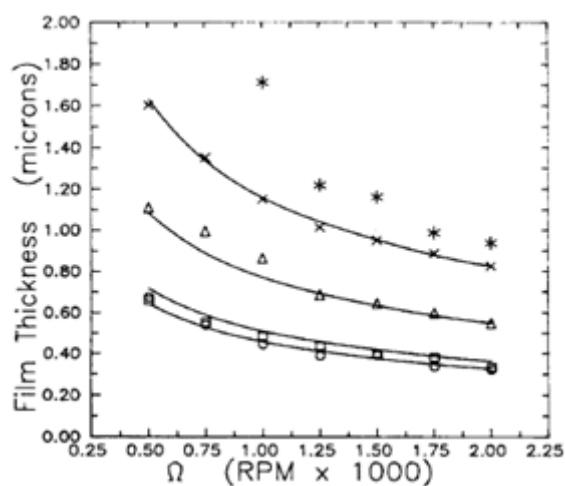


Figure II-9 : épaisseur des films spin coatés en fonction de la vitesse de rotation du spin pour différentes M_w du polymère. Les lignes continues présentent un ajustement des valeurs expérimentales en utilisant l'équation: Eq II-1

Ils ont observé que pour une même M_w , plus la vitesse de rotation du spin-coater est grande, plus le film est mince. Ces mêmes résultats ont été constatés par Lai [15], Chen [16], Meyerhofer [17], Bornside [18] et Daughton et Givens [19-20].

Pour évaluer l'épaisseur du film à partir de ces paramètres, Lora L. Spangler et al. [14] ont proposé une relation empirique :

$$h = C \cdot \eta_0^x \cdot \Omega^y \quad (Eq. II-1)$$

où h : épaisseur du film ; η_0 : viscosité initiale de la solution et Ω : vitesse de rotation du spin coater. Les paramètres ajustables C , x et y sont calculés en utilisant une méthode non-linéaire du type Levenberg-Marquardt. Les meilleurs résultats obtenus pour ajuster les mesures (figure II-9) sont :

- dans le cas de films de PS avec le toluène comme solvant :

$$h = 0.431 \cdot \eta_0^{0.34} \cdot \Omega^{-0.49} \quad (Eq. II-2)$$

- dans le cas de films de PMMA avec le toluène comme solvant:

$$h = 0.329 \cdot \eta_0^{0.39} \cdot \Omega^{-0.49} \quad (Eq. II-3)$$

II-2-3-c Avantages et inconvénients du dépôt par spin-coating

Le principal avantage de l'utilisation du spin-coating dans le dépôt des films minces de polymère est l'homogénéité du film obtenu au centre du wafer. De plus les films présentent une surface très peu rugueuse. Nous pouvons vérifier à partir de la figure AFM suivante (figure II-10) que la rugosité est faible (inférieure à 5Å) et que la surface est homogène à l'échelle de 10 µm.

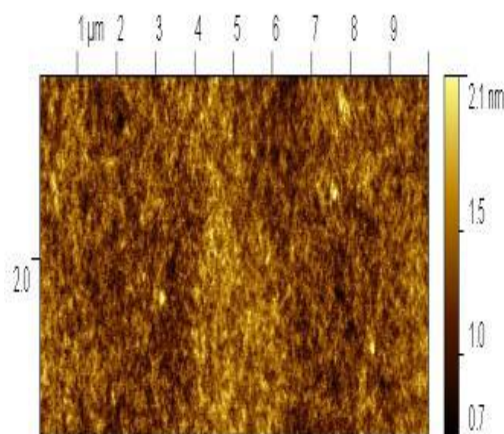


Figure II-10 : une image AFM d'une surface d'un film de PS

Le principal inconvénient de cette technique est que pour des substrats très grands, l'homogénéité de la surface n'est plus garantie. Généralement, on voit un effet de bord sur ces échantillons lorsque la surface est grande. Cet effet de bord se manifeste par une épaisseur plus grande au bord de l'échantillon. Dans notre cas, les substrats utilisés sont typiquement de $2 \times 2 \text{ cm}^2$. Cette dimension est parfaite pour la caractérisation des films en RRX et ellipsométrie. Nous avons observé lors de la préparation des échantillons que les effets de bord sont plus faibles sur les échantillons de petites dimensions. De ce fait, en déposant notre polymère sur des substrats de $2 \times 2 \text{ cm}^2$, nous minimisons ces effets de bord et donc cet inconvénient de non homogénéité. L'autre inconvénient de cette technique de dépôt concerne les contraintes résiduelles. La grande vitesse de rotation de la tournette et l'évaporation rapide du solvant ne laissent pas le temps aux chaînes de polymère de relaxer librement. Il peut aussi y avoir un reste de solvant entre les chaînes du polymère. Les films spin coatés sont donc généralement dans un état de non-équilibre après fabrication, et il se trouve qu'ils peuvent évoluer au cours du temps du fait de la relaxation des chaînes et de l'évaporation du solvant résiduel. Il est donc fondamental de recuire les films après dépôt. Ce recuit sert à l'évaporation de l'éventuel solvant résiduel mais aussi à la relaxation des chaînes de polymère après les contraintes provoquées par la force centrifuge. Le recuit s'effectue

généralement à $T_g + 60^\circ\text{C}$ pendant 24 h sous vide. Dans notre cas, pour le PS-136K, la T_g du bulk du polymère est de presque 100°C ce qui nous a conduits à recuire à 160°C .

Dans la partie suivante, nous allons voir le rôle du solvant sur la fabrication des films minces.

II-2-4 Rôle des solvants et affinités des polymères

II-2-4-a Etat de l'art et théories

L'épaisseur des films minces fabriqués par spin-coating et leurs topographies de surfaces ont été étudiées en fonction de nombreux paramètres dans la littérature tels que technique du dépôt, la masse moléculaire du polymère et la viscosité de la solution, l'effet du solvant, Nous nous sommes intéressés plutôt à ce dernier paramètre. En effet, le choix du solvant est très important dans la fabrication des films minces de polymère.

Lora L. Spangler et al. [14] ont observé l'effet du solvant sur l'épaisseur du film pour trois solvants différents: le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le toluène (figure II-11).

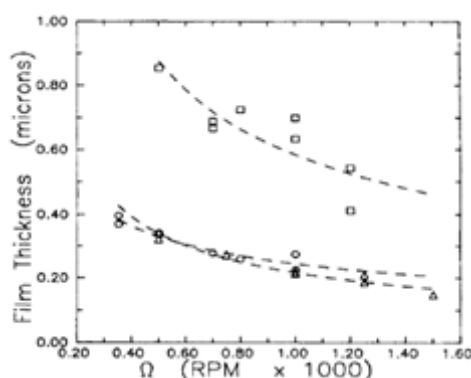


Figure II-11 : Epaisseur des films de PS (1.2 K) préparés à partir de solutions de trois solvants différents :
 (\square) dichlorométhane (Δ) acétate d'éthyle (O) toluène

Ils constatent que les films préparés à partir d'une solution de PS dilué dans du dichlorométhane sont plus épais que ceux obtenus avec le toluène ou l'acétate d'éthyle pour une même valeur de vitesse de rotation du spin-coateur. Ils ont expliqué ce résultat à partir de la volatilité des trois solvants (tableau II-2).

Solvent	Vapor Pressure (Pa) @ 25°C (25)	Viscosity (Pa.s) @ 30°C (26)
Dichloromethane	5.6×10^4	3.93×10^{-4}
Ethyl Acetate	1.24×10^4	4.00×10^{-4}
Toluene	4.27×10^3	5.26×10^{-4}

Tableau II-2 : propriétés physiques des solvants

Nous pouvons voir dans le tableau II-2 que le dichlorométhane est le solvant qui possède la plus grande pression de vapeur saturante. Cette grandeur représente la facilité qu'a le solvant à s'évaporer. En effet plus la pression de vapeur saturante est élevée et plus le nombre de molécules de solvant en contact avec le liquide est grand. De ce fait, le dichlorométhane est le plus volatil des trois solvants. Cette notion de volatilité se retrouve également dans la température d'ébullition qui est égale à 40°C [21] pour le dichlorométhane alors qu'elle atteint $T = 111^\circ\text{C}$ pour le toluène [21] et 77°C pour l'Acétate d'éthyle [21]). Ils en concluent, donc, que l'épaisseur du film est proportionnelle au taux d'évaporation du solvant utilisé et donc inversement proportionnelle à la température d'ébullition du solvant. Ce résultat peut paraître paradoxal à première vue mais s'explique facilement quand on considère que la méthode de la tournette entraîne les molécules de polymère avec le solvant par force centrifuge. Plus la quantité de polymère entraînée est forte et plus le film est mince. De ce fait plus le solvant est volatil et moins la quantité de polymère entraînée par centrifugation est importante. Il s'ensuit que « un solvant volatil produit des films plus épais par enduction à la tournette ».

Chen [16] a aussi observé le même phénomène expérimentalement et a essayé de le quantifier en termes de taux d'évaporation du solvant individuel. Il a donc écrit la relation :

$$h \propto \frac{EL}{C_p^{0.6}} \quad (Eq. II-4)$$

où h : épaisseur du film ; E : taux d'évaporation ; L : la chaleur latente d'évaporation et C_p : la capacité calorifique du solvant.

Les observations de Lora L. Spangler et al. [14] (figure II-11) et la relation écrite par Chen [16] vont dans le même sens: plus le solvant est volatile, plus le taux d'évaporation E augmente et plus l'épaisseur h du film est grande.

Il a aussi été étudié l'effet du solvant sur la rugosité de surface du film. Dans ce cadre, Lai [15] a étudié les irrégularités de surface et a trouvé que les fortes rugosités s'observent pour des solvants très volatiles. Il en conclut que le séchage rapide du film lors du spin-coating est la principale raison de la non-uniformité du film. Par contre, Lora L. Spangler et al. [14] ont montré que la volatilité du solvant (Tableau II-2) ne peut pas expliquer à elle seule les changements de rugosité de surface. L'information n'est pertinente que si l'on met en concurrence la volatilité et la notion de « bon » solvant. Dans ce cas, plus la volatilité est faible, plus la surface obtenue est propre (moins rugueuse).

i- Notion du « bon solvant » :

Pour tenir compte des interactions entre le polymère et le solvant, Flory a déterminé un paramètre χ qui nous donne une idée sur la nature du solvant pour le polymère (bon ou mauvais). La nature du solvant est donnée donc par :

- bon solvant pour le polymère si $\chi < 1/2$

- $\chi = 1/2$: θ solvant pour le polymère
- $\chi > 1/2$: mauvais solvant pour le polymère

Ce paramètre de Flory χ peut s'écrire dans l'approche de Hildebrand comme :

$$\chi = \frac{V_M}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad (Eq. II-5)$$

où V_M : le volume molaire du solvant, δ_s et δ_p les paramètres de solubilité du solvant et du polymère respectivement et R la constante du gaz parfait.

La miscibilité du polymère dans le solvant est d'autant mieux réalisée lorsque $\chi \rightarrow 0$ donc lorsque les paramètres de solubilité du solvant et du polymère sont proches : $(\delta_s - \delta_p) \rightarrow 0$. Les paramètres de solubilité du solvant et du polymère sont tabulés [22]. On peut donc retrouver les paramètres de solubilités du toluène $(18.2(\text{MPa})^{0.5})$, du dichlorométane $(20(\text{MPa})^{0.5})$ et de l'acétate d'éthyle $(21.1(\text{MPa})^{0.5})$. On trouve bien que $\Delta\delta$ est le plus faible dans le cas du Polystyrène- toluène (sachant que pour le PS $\delta=18.72 (\text{MPa})^{0.5}$).

Lora L. Spangler [14] ainsi que Flory [23] ont présenté le modèle de Mark-Houwink-Sakurada qui relie la viscosité de la solution à la masse moléculaire du polymère et à une constante « a » :

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad (Eq II-6)$$

où « a » varie de 0.5 à 0.8 d'un « θ » solvant à un « bon » solvant (tableau II-3).

si $a=1/2$ θ solvant

si $a>1/2$ bon solvant

si $a<1/2$ mauvais solvant

Solvent	K (dl g ⁻¹)	a
Dichloromethane (27)	9.78×10^{-5}	0.73
Ethyl Acetate (28)	4.29×10^{-4}	0.57
Toluene (29)	7.5×10^{-5}	0.75

Tableau II-3 : le coefficient de Mark-Houwink-Sakurada et le coefficient « a » pour le couple PS/solvant à 25°C

Ce tableau nous donne les valeurs du coefficient « a » pour les différents solvants dans notre cas, on peut en conclure que l'acétate d'éthyle est un solvant « thêta » (puisque $a \sim 0.5$) et que le toluène et le dichlorométhane sont des « bons » solvants.

La conclusion que nous pouvons tirer de ces études est que le toluène est le meilleur solvant pour le PS en comparaison au dichlorométhane et l'acétate d'éthyle.

Nous allons dans le paragraphe suivant faire une comparaison entre deux solvants : le toluène et le xylène. Si le toluène est supposé dans la littérature comme le meilleur solvant pour le PS, nous avons essayé de voir en suivant la méthodologie présentée dans le paragraphe précédent, si le xylène est un meilleur solvant pour le PS que le toluène.

II-2-4-b Choix du solvant : une comparaison entre le Toluène et le Xylène dans la fabrication des films minces de PS

i- Introduction

Compte tenu du manque d'information dans la littérature sur le xylène comme « bon » solvant du PS ou pas (figure II-12) alors qu'il est de même nature organique que le Toluène, et sachant qu'il est moins volatil que ce dernier (température d'ébullition de 140°C [21]), nous nous sommes proposés de vérifier s'il est un « bon » solvant pour le PS. Si c'est le cas, il sera certainement le meilleur solvant puisqu'il est moins volatil.

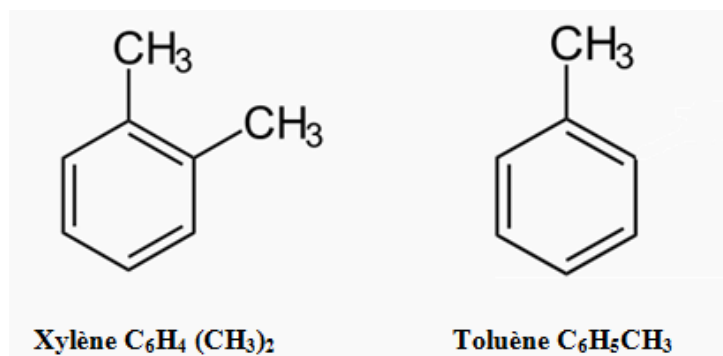


Figure II-12 : Formules chimique du Xylène et du Toluène

L'objectif de cette étude est donc de vérifier si le Xylène est aussi un « bon » solvant du PS.

ii- Préparations des solutions et des films minces

Dans cette étude nous avons utilisé le PS-136K mono-disperse ($M_w/M_n=1.05$). Nous sommes partis de différentes concentrations de PS dans les solvants (toluène et xylène) pour préparer des films spin-coatés. Après caractérisation des films nous avons obtenu les résultats suivants (tableau II-4):

Film/solution	Concentration (g/L)	Epaisseur (Å)	Rugosité de surface (Å)
PS130K-sol-1-Xyl	3	78	3.4
PS130K-sol-1-Tol	3	94	2.2
PS130K-sol-2-Xyl	5	156	5.4
PS130K-sol -2-Tol	5	209	4.7
PS130K-sol -3-Xyl	10	360	4.2
PS130K-sol -3-Tol	10	543	4.0
PS130K-sol -4-Xyl	25	960	--
PS130K-sol -4-Tol	25	1441	--

Tableau II-4: Tableau récapitulatif des films fabriqués à partir des solutions réalisées et leurs rugosités de surface mesurées par RRX (programme Reflex15 Gibaud et Vignaud [24])

Remarque : les épaisseurs et les rugosités de surface (présentées dans le tableau II-4) sont obtenues à partir du programme de calcul RRX « Reflect15 » qui est détaillé dans la référence [24].

iii- Résultats et discussion

A partir des mesures par RRX, nous avons pu tracer la variation de l'épaisseur du film spin-coaté en fonction de la concentration de la solution en polymère (figure II-13).

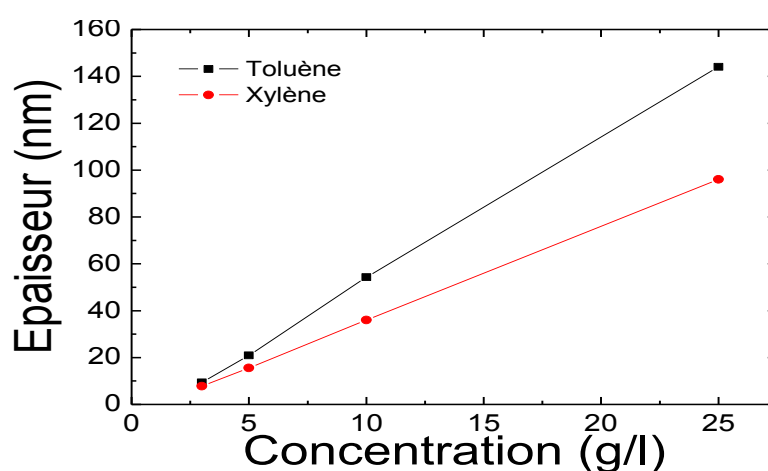


Figure II-13: Épaisseur des films fabriqués à partir des solutions de PS/toluène (noir) et de PS/xylène (rouge) en fonction de la concentration de la solution

Nous remarquons que plus la concentration en polymère est grande, plus le film est épais. Aussi, nous pouvons observer que pour une même concentration de la solution, le film fabriqué à partir d'une solution de PS/Xylène est toujours moins épais que celui à partir d'une solution PS/Toluène (figure II-13).

Nous avons vu précédemment que dans le cas de deux « bons » solvants et pour les mêmes paramètres de préparation (concentration, masse moléculaire, vitesse de rotation du spin,...), le film fabriqué à partir de la solution où le solvant est le moins volatil doit être le moins épais [14]. Or, le Xylène est moins volatil que le Toluène. Ceci est en parfait accord

avec l'observation expérimentale qui montre que les films produits à partir des solutions de PS/Xylène sont toujours moins épais que ceux fabriqués à partir des solutions PS/Toluène. *Donc, nous ne pouvons pas encore conclure que le Xylène est un bon solvant pour le PS.*

Nous avons aussi vu que dans le cas de deux « bons » solvants, le film fabriqué à partir de la solution dont le solvant est le moins volatile doit être le moins rugueux [14].

Nous devons comparer la rugosité de surface des deux types de films. Pour ce fait, examinons maintenant la rugosité de surface des films fabriqués à partir des solutions de PS/Toluène et PS Xylène présentée dans le tableau précédent (tableau II-4). Nous constatons que le film fabriqué à partir de la solution du PS dans le solvant le moins volatile (Xylène) est toujours plus rugueux que celui fabriqué à partir de la solution du PS dans le solvant le plus volatile (Toluène).

iv- Conclusion

Sachant que le toluène est un « bon » solvant pour le PS, si le Xylène l'était aussi, les films fabriqués avec du xylène auraient dû être moins rugueux puisqu'il est moins volatile que le toluène [14]. Nous concluons que le Xylène n'est pas le meilleur solvant pour le PS.

Il convient maintenant de passer à la caractérisation des films préparés. Dans la partie qui suit, nous présentons des généralités sur la réflectivité des rayons X et l'ellipsométrie qui sont les deux techniques que nous avons utilisées.

II-3 Méthodes de caractérisation des films minces

Nous commençons dans la partie suivante par la présentation des équations de base de la réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface. Ces équations sont communes aux deux techniques. Nous présenterons ensuite la définition de chaque technique et nous

distinguons à partir de ces équations de base (relations de Fresnel) deux cas : le cas de la réflectivité pour une onde électromagnétique X (OEM X) pour la RRX et le cas de la réflectivité d'une OEM de lumière visible pour l'ellipsométrie. Nous finirons ce chapitre par la présentation des avantages et des inconvénients de chaque technique.

II-3-1 Généralités communes aux deux techniques

II-3-1-a Réflexion d'une onde électromagnétique sur une surface

Les techniques de caractérisations utilisées dans notre étude sont la réflectivité des rayons X (RRX) et l'ellipsométrie. Ces deux techniques font appel à un même principe de base à savoir la réflexion d'une onde électromagnétique (OEM) sur une surface avec une différence majeure concernant la longueur d'onde de la radiation. Dans le cas de la RRX, cette onde est une OEM X dont la longueur d'onde se situe aux alentours de 0.1nm. Dans le cas de l'ellipsométrie spectroscopique, l'onde est une OEM allant de l'infrarouge à l'ultraviolet.

En ellipsométrie, l'onde incidente est polarisée rectilignement (à l'aide d'un polariseur selon le type de l'OEM) ayant une composante parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence qui contient le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon. Après réflexion sur la surface de l'échantillon, l'onde réfléchie subit un changement d'amplitude et de phase. On obtient donc une onde de lumière visible polarisée elliptiquement. Par contre, en RRX, la polarisation de l'onde est beaucoup moins importante étant donné qu'à faibles angles d'incidence, le calcul des coefficients de réflexion (s) et (p) donne des résultats équivalents.

Les concepts de bases utiles à la détermination des coefficients de réflexion et transmission d'une onde électromagnétique à une interface sont les mêmes. Ces concepts furent développés deux siècles auparavant par Augustin Fresnel, dans sa théorie mécano-élastique de la lumière. Les relations de Fresnel qui donnent les coefficients de transmission et de réflexion d'une onde électromagnétique sur un dioptré plan peuvent être obtenus en écrivant les conditions aux limites du champ électrique et du champ magnétique à l'interface air-dioptré. L'intensité réfléchie est obtenue en prenant le module du coefficient de réflexion r . Dans le paragraphe suivant, nous développons les relations de Fresnel qui nous mènent à l'obtention des coefficients de réflexion $r^{(s)}$ et $r^{(p)}$ d'une OEM sur une surface. Nous développerons par la suite le calcul de ces coefficients pour la réflexion sur un film minces dans le cas de la RRX puis l'ellipsométrie.

II-3-1-b Réflectivité de Fresnel

Nous considérons une onde électromagnétique plane se propageant dans le plan d'incidence xOz , caractérisée par un champ électrique incident polarisé selon Oy (polarisation (s) perpendiculaire au plan d'incidence). L'interface est localisée à la cote $z = 0$ comme l'indique la figure II-14.

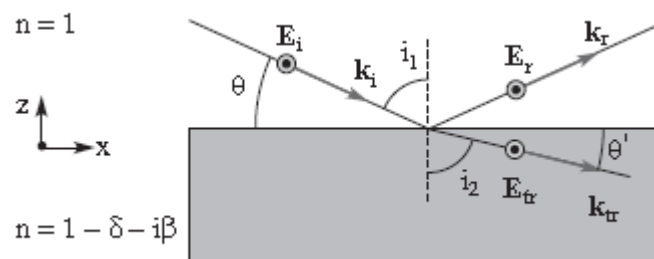


Figure II-14 : Réflexion et réfraction d'une onde incidente polarisée selon Oy et se propageant dans le plan xOz .

Dans chacun des milieux homogènes, la propagation du champ électrique est régie par les équations de Maxwell qui, par combinaison, conduisent à l'équation de propagation du champ électrique encore appelée équation de Helmholtz, qui s'écrit :

$$\Delta \mathbf{E} + k_j^2 \mathbf{E} = 0 \quad (\text{Eq. II-7})$$

où k_j représente le module du vecteur d'onde de propagation **dans le milieu** considéré.

Le champ électrique, solution de l'équation de Helmholtz, s'écrit pour les trois ondes planes incidente (inc), réfléchie (r) et transmise (tr) :

$$\mathbf{E}_j = A_j e^{i(\omega t - \mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r})} \mathbf{e}_y \quad (\text{Eq. II-8})$$

avec $j = inc, r$ ou tr , \mathbf{e}_y vecteur unitaire dans la direction y et

$$k = |\mathbf{k}_{inc}| = |\mathbf{k}_r| = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{|\mathbf{k}_{tr}|}{n} \quad (\text{Eq. II-9})$$

Il est facile de vérifier que les vecteurs d'ondes incidents, transmis et réfléchis s'écrivent :

$$\mathbf{k}_{inc} = k(\sin i_1 \mathbf{e}_x - \cos i_1 \mathbf{e}_z) \quad (\text{Eq. II-10})$$

$$\mathbf{k}_r = k(\sin i_1 \mathbf{e}_x + \cos i_1 \mathbf{e}_z) \quad (\text{Eq. II-11})$$

$$\mathbf{k}_{tr} = kn(\sin i_2 \mathbf{e}_x - \cos i_2 \mathbf{e}_z) \quad (\text{Eq. II-12})$$

Nous remarquons que conformément à la première loi de Snell-Descartes, la réflexion se produit à un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence, ce qui impose que l'intensité réfléchie est confinée le long de la direction spéculaire. Au passage par l'interface ($z = 0$), le champ électrique doit satisfaire la condition de continuité de la composante tangentielle du champ électrique qui se traduit par :

$$A_{inc}e^{i(\omega t - k \sin i_1 x)} + A_r e^{i(\omega t - k \sin i_1 x)} = A_{tr} e^{i(\omega t - kn \sin i_2 x)} \quad (Eq. II-13)$$

Cette relation doit être vérifiée quel que soit x , ce qui impose : $\sin i_1 = n \sin i_2$, qui n'est autre que la loi de la réfraction de Snell-Descartes. Il en résulte que la conservation de la composante tangentielle du champ électrique conduit à :

$$A_{inc} + A_r = A_{tr} \quad (Eq. II-14)$$

Nous pouvons également écrire la conservation de la composante tangentielle du champ magnétique. Rappelons que :

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = i\omega \mathbf{B} \quad (Eq. II-15)$$

La composante tangentielle B_t du champ magnétique est obtenue en multipliant scalairement les deux membres de cette équation par le vecteur unitaire \mathbf{e}_x soit :

$$B_t = \frac{\text{rot } \mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_x}{i\omega} \quad (Eq. II-16)$$

Comme le champ électrique est perpendiculaire au plan d'incidence, il est polarisé selon l'axe des y et le rotationnel du champ s'écrit :

$$\text{rot } \mathbf{E} = \frac{\partial E_y}{\partial x} \mathbf{e}_z - \frac{\partial E_y}{\partial z} \mathbf{e}_x \quad (Eq. II-17)$$

La composante tangentielle du champ magnétique s'écrit donc :

$$B_t = \frac{1}{i\omega} \frac{\partial E}{\partial z} \quad (Eq. II-18)$$

Sa conservation entraîne :

$$(A_{inc} - A_r) \cos i_1 = n A_{tr} \cos i_2 \quad (Eq. II-19)$$

Les équations de Fresnel qui font intervenir les coefficients de réflexion $r = A_r / A_{inc}$ et de transmission en amplitude $t = A_{tr} / A_{inc}$ s'écrivent donc :

$$1 + r = t \quad (Eq. II-20)$$

$$1 - r = n t \frac{\cos i_2}{\cos i_1} \quad (Eq. II-21)$$

En combinant ces deux équations, il est possible de montrer que le coefficient de réflexion en amplitude dans le cas de la polarisation perpendiculaire (polarisation (s)) s'écrit :

$$r^{(s)} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2} \quad (Eq. II-22)$$

Dans le cas d'une polarisation (p), et à partir de calculs similaires, le coefficient de réflexion sera donné par:

$$r^{(p)} = \frac{n \cos i_1 - \cos i_2}{n \cos i_1 + \cos i_2} \quad (Eq. II-23)$$

Ces relations sont connues sous le nom de relations de Fresnel. Ce résultat complètement général sera plus tard précisé dans deux cas particuliers :

- le cas particulier des petits angles et de l'utilisation d'une OEM X pour la RRX.
- le cas de l'utilisation d'une OEM de lumière visible pour l'ellipsométrie.

Comme les coefficients de réflectivité (Eq. II-22, 23) dépendent de l'indice de réfraction, il conviendra aussi d'écrire la formule de l'indice mesuré par chaque technique. Nous allons donc écrire les équations communes à partir desquelles l'indice de réfraction est obtenu.

II-3-1-c Modèle de l'oscillateur de Lorentz et indice de réfraction

Le calcul de l'indice de réfraction d'un matériau peut se faire en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié. Ce modèle phénoménologique consiste à considérer que les électrons sont liés au noyau par un ressort de raideur k et que leur mouvement est freiné de façon visqueuse. Les électrons ayant une masse très faible par rapport aux noyaux sont les seuls à subir l'influence du champ électromagnétique. Ce modèle est illustré dans la figure suivante (figure II-15) où \vec{r} est l'écart de la position d'équilibre de l'électron.

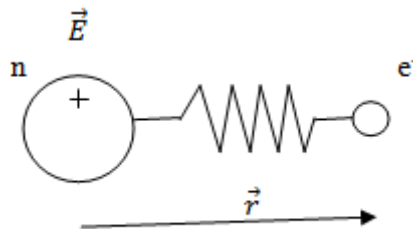


Figure II-15 : Illustration du modèle de l'électron élastiquement lié

Dans ce modèle, le bilan des Forces sur l'électron s'écrit :

Force électrique : $\vec{F} = -e\vec{E}$ (Eq. II-24)

Force de rappel : $\vec{F}_r = -m\omega_0^2\vec{r}$ (Eq. II-25)

Force de frottement : $\vec{F}_f = -\gamma m\dot{\vec{r}}$ (Eq. II-26)

Or la Relation Fondamentale de la Dynamique (RFD) s'écrit:

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} \quad (\text{Eq. II-27})$$

Nous pouvons donc écrire :

$$-e\vec{E} - m\omega_0^2\vec{r} - \gamma m\dot{\vec{r}} = m\ddot{\vec{r}} \quad (\text{Eq. II-28})$$

où $\vec{r} = \vec{r}_0 e^{j\omega t}$; $\dot{\vec{r}} = j\omega\vec{r}$ et $\ddot{\vec{r}} = -\omega^2\vec{r}$

l'équation devient :

$$-e\vec{E} - m\omega_0^2\vec{r} - j\omega\gamma m\vec{r} = -m\omega^2\vec{r} \quad (\text{Eq. II-29})$$

ou encore

$$\vec{r}[m\omega_0^2 - m\omega^2] + j\omega\gamma m\vec{r} = -e\vec{E} \quad (\text{Eq. II-30})$$

L'écart de la position d'équilibre de l'électron devient donc :

$$\vec{r} = \frac{1}{m} \frac{-e\vec{E}}{[\omega_0^2 - \omega^2] + j\omega\gamma} \quad (\text{Eq. II-31})$$

Dans le cas d'un dipôle oscillant (figure II-16), le moment dipolaire s'écrit comme suit:

$$\vec{p} = -e \vec{r}(t) \quad (\text{Eq. II-32})$$



Figure II-16 : Illustration d'un dipôle oscillant

la polarisation peut s'écrire : $\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{d\tau} = n_a \vec{p}$ avec n_a nombre d'atomes par unité de volume

ou encore, $\vec{P} = \epsilon_0 \underline{\chi_e} \vec{E} = n_a \vec{p} = -n_a e \vec{r}(t)$ ou $\underline{\chi_e}$ est la susceptibilité diélectrique du milieu en remplaçant $r(t)$ par sa valeur, on obtient

$$\epsilon_0 \underline{\chi_e} \vec{E} = -n_a e \frac{1}{m} \frac{-e\vec{E}}{[\omega_0^2 - \omega^2] + j\omega\gamma} \quad (\text{Eq. II-33})$$

La susceptibilité diélectrique s'écrit donc :

$$\underline{\chi_e} = \frac{1}{m} \frac{e^2}{\varepsilon_0 [\omega_0^2 - \omega^2] + j\omega\varepsilon_0\gamma} \quad (\text{Eq. II-34})$$

En dehors de la bande d'absorption, c'est-à-dire pour $|\omega - \omega_0| \gg \gamma$, et pour un milieu dilué, comportant N « oscillateurs » par unité de volumes, la susceptibilité diélectrique du milieu devient :

$$\underline{\chi_e} = \frac{1}{m} \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 [\omega_0^2 - \omega^2]} \quad (\text{Eq. II-35})$$

or $\underline{\varepsilon_r} = 1 + \underline{\chi_e}$ et $n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 + \underline{\chi_e}}$ ou encore $n^2 = 1 + \underline{\chi_e}$

Nous obtenons donc l'indice de réfraction dans le modèle de l'oscillateur de Lorentz sous la forme :

$$n^2 = 1 + \frac{1}{m\varepsilon_0} \frac{Ne^2}{[\omega_0^2 - \omega^2]} \quad (\text{Eq. II-36})$$

ou encore :

$$n = \sqrt{1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega^2]}} \quad (\text{Eq. II-37})$$

Cette formule de l'indice de réfraction est encore générale pour le cas des rayons X ainsi que pour le cas de la lumière visible.

Après avoir passé par les généralités communes des deux techniques, nous passons dans ce qui suit aux deux cas précis de la RRX et de l'ellipsométrie. Dans chacun des deux cas, nous allons commencer par définir la technique. Puis, nous présenterons les coefficients de réflectivité déterminés à partir des relations de Fresnel déjà présentées dans la partie précédente. Nous donnerons ensuite l'indice de réfraction mesuré suivant le type du rayonnement (X ou lumière visible). Nous finirons par la présentation de l'instrumentation utilisée pour les deux techniques. Un paragraphe synthétisant les avantages et les inconvénients de chaque technique sera présenté à la fin de ce chapitre.

II-3-2 Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X [25] permet d'obtenir des informations quantitatives très précises sur les films minces. Elle permet en effet de déterminer le profil de densité électronique d'une couche dans la direction normale à la surface de l'échantillon.

II-3-2-a Définition de la réflexion spéculaire

Une onde électromagnétique X peut, lorsqu'elle change de milieu, subir comme toute onde électromagnétique des phénomènes de réflexion et de réfraction. Nous allons nous intéresser par la suite à la réflexion spéculaire des rayons X c'est-à-dire une réflexion qui est de même nature que celle qui se produit sur un miroir. La réflexion est spéculaire si l'angle d'incident des rayons X est égal à l'angle de réflexion sur le matériau. Elle est dite non spéculaire dans tout autre cas. Pour réfléchir spéculairement des rayons X, il est donc important de disposer d'un matériau présentant une face plane à cette longueur d'onde. Nous adoptons la définition suivante de la réflectivité.

Définition. *La réflectivité d'un matériau est le rapport de la mesure de l'intensité réfléchie spéculairement par un matériau plan semi-infini sur l'intensité du faisceau incident.*

Lors d'une mesure de réflectivité, un faisceau incident I_0 de rayons X le plus parallèle possible est dirigé sur la surface de l'échantillon à un angle θ comme l'indique la figure (figure II-17). Dans les conditions de réflexion spéculaire, le faisceau réfléchi, $I(\theta)$, est détecté par le détecteur ayant une position symétrique du faisceau incident par rapport à la surface.

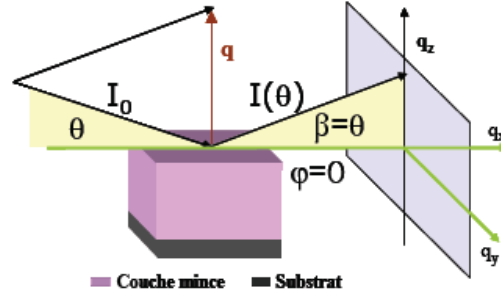


Figure II-17: Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert \vec{q}

La réflectivité $R(\theta)$ est donc définie par:

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \quad (\text{Eq. II-38})$$

Alternativement la réflectivité est souvent exprimée en fonction du module du vecteur d'onde de transfert. Ce vecteur, qui par définition caractérise le changement de vecteur d'onde à la réflexion, est donné par :

$$\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_{inc} \quad (\text{Eq. II-39})$$

Pour un processus élastique (sans échange d'énergie) il y a conservation du module des vecteurs d'onde $|\vec{k}_r| = |\vec{k}_{inc}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ si bien que le module du vecteur d'onde de transfert est égal:

$$q_z = 2k_z = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eq. II-40})$$

II-3-2-b Réflectivité d'une onde X sur une surface

Rappelons que nous avons déjà écrit le coefficient de réflexion $r^{(s)}$ d'une manière générale sous la forme (Eq II-22):

$$r^{(s)} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}$$

ce qui après utilisation de la relation de Snell-Descartes conduit à :

$$r^{(s)} = \frac{\sin(i_2 - i_1)}{\sin(i_1 + i_2)} \quad (\text{Eq. II-41})$$

Dans le cas d'un champ électrique parallèle au plan d'incidence, des calculs similaires donnent:

$$r^{(p)} = \frac{\tan(i_2 - i_1)}{\tan(i_1 + i_2)} \quad (\text{Eq. II-42})$$

Il est facile de montrer que dans le cas des petits angles d'incidences pour la RRX, ces relations donnent des résultats équivalents $r^{(p)} \approx r^{(s)} \approx r$. C'est la raison pour laquelle nous ne nous intéressons pas à la polarisation des rayons X car pour des rayons X durs les mesures sont toujours faites à petits angles. Cette simplification n'est plus valable aux grands angles comme dans le cas de l'ellipsométrie par exemple.

Nous pouvons donc écrire le coefficient de réflexion comme :

$$r = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2} \quad (\text{Eq. II-43})$$

Dans une expérience de réflectivité, la variable pertinente est l'angle d'incidence θ que fait le faisceau incident avec la surface réfléchissante. Pour faciliter l'exploitation des calculs, il importe donc d'exprimer le coefficient de réflexion en fonction de θ et de l'indice de réfraction n du milieu réfléchissant. En utilisant le caractère complémentaire des angles θ et i_1 et θ' et i_2 , cela conduit à :

$$r = \frac{\sin \theta - n \sin \theta'}{\sin \theta + n \sin \theta'} \quad (\text{Eq. II-44})$$

En utilisant de nouveau la relation de Snell-Descartes en θ : $\cos\theta = n \cos\theta'$, nous montrons que le coefficient de réflexion peut se mettre sous la forme :

$$r = \frac{\sin\theta - \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}}{\sin\theta + \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}} \quad (\text{Eq. II-45})$$

Pour simplifier et préciser la valeur de ce coefficient dans le cas de la RRX, il faudra commencer par la détermination de l'indice de réfraction dans le cas de cette technique.

i- Indice de réfraction

Comme nous l'avons montré précédemment, l'indice de réfraction s'écrit (Eq. II-37)

$$n = \sqrt{1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega^2]}} = \sqrt{1 + \underline{\chi_e}}$$

sachant que $\underline{\chi_e} \ll 1$, nous pouvons écrire l'indice après un développement limité au 1^{er} ordre sous forme de :

$$n = 1 + \frac{1}{2} \underline{\chi_e} = 1 + \frac{Ne^2}{2m\varepsilon_0} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega^2]} \quad (\text{Eq. II-46})$$

avec $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ qui représente la pulsation propre des électrons dans leur mouvement. Il faut savoir que cette valeur est infiniment plus petite que la pulsation des ondes électromagnétiques X puisque $\omega_0 \approx 10^{15} \text{ rad.s}^{-1} \ll \omega = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ rad.s}^{-1}$. Il en résulte que l'indice de réfraction devient :

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{2m\varepsilon_0} \frac{1}{\omega^2} \quad (\text{Eq. II-47})$$

N'oublions pas que N représente de nombre d'oscillateurs par unité de volume, donc N n'est autre que le nombre d'électrons par unité de volume: ρ_e .

L'indice devient donc :

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2m\varepsilon_0\omega^2} \quad (\text{Eq. II-48})$$

en faisant apparaître le rayon classique r_e de l'électron,

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2,8 \cdot 10^{-15} m \quad (\text{Eq. II-49})$$

et sachant que $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$, l'indice de réfraction n devient :

$$n = 1 - \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e \quad (\text{Eq. II-50})$$

Pour un matériau dont on connaît la masse volumique ρ_v et la formule stœchiométrique, la densité électronique peut aussi s'écrire :

$$\rho_e = \mathcal{N} \rho_v \frac{\sum_p x_p (Z(p) + f'(p) + i f''(p))}{\sum_p x_p M_p} \quad (\text{Eq. II-51})$$

où M_p est la masse molaire de l'atome p et x_p son occurrence dans la formule stoechiométrique et \mathcal{N} le nombre d'Avogadro. Il est ainsi possible de constater que l'indice de réfraction peut s'écrire : $n = 1 - \delta - i\beta$, avec

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \mathcal{N} \rho_v \frac{\sum_p x_p (Z(p) + f'(p))}{\sum_p x_p M_p} \quad (\text{Eq. II-52})$$

et

$$\beta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \mathcal{N} \rho_v \frac{\sum_p x_p f''(p)}{\sum_p x_p M_p} \quad (\text{Eq. II-53})$$

ii- Angle de réflexion totale θ_c

Nous avons vu que l'indice de réfraction d'un matériau dans le domaine des rayons X est très proche de 1 tout en étant légèrement inférieur à 1. Cela montre que contrairement à ce qui se passe dans le visible, le faisceau incident va s'éloigner légèrement de la normale en pénétrant dans le matériau. Il est alors possible en arrivant sous une incidence i proche de 90° (θ proche de 0) de réfléchir totalement le faisceau sur le matériau : on observe alors le phénomène de réflexion totale externe. Le faisceau incident peut être totalement réfléchi si l'angle d'incidence θ (défini comme l'angle entre la surface et le rayon incident) est inférieur à l'angle critique θ_c de réflexion totale externe. Cet angle s'obtient aisément en appliquant la loi de Snell-Descartes aux rayons incident et réfracté :

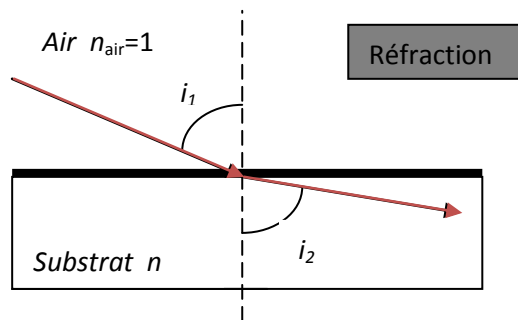


Figure II-18 : réflexion totale

Pour une réflexion totale (figure II-18), la loi de Snell Descartes s'écrit comme suit :

$$\sin i_1 = n \sin i_2 \quad (\text{Eq. II-54})$$

avec pour le substrat $n = 1 - \delta - i \beta$

Pour une réflexion limite ou une réflexion totale (Figure II-19), on aura :

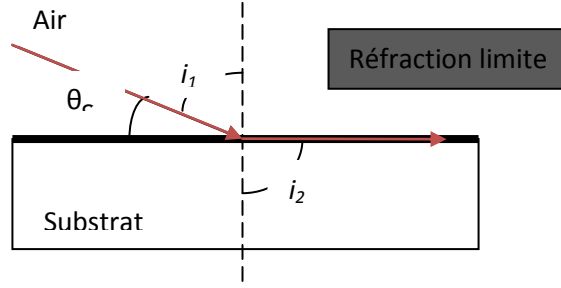


Figure II-19: réfraction limite ou réflexion totale

Loi de Snell Descartes devient $\sin i_1 = n \sin \frac{\pi}{2}$

Or $\theta_c + i_1 = \frac{\pi}{2}$ d'où l'équation devient $1 \cos \theta_c = n \cos 0$

Et par suite : $\cos \theta_c = n$

En supposant que l'absorption β est faible (de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8}), on peut écrire :

$$\cos \theta_c = 1 - \delta \quad (\text{Eq. II-55})$$

et de plus θ_c est faible, donc $\cos \theta_c = 1 - \frac{\theta_c^2}{2} = 1 - \delta$

d'où $\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{Eq. II-56})$

et on définit aussi le vecteur d'onde critique comme :

$$q_c = \frac{4\pi \sin \theta_c}{\lambda} = \frac{4\pi \theta_c}{\lambda} = \frac{4\pi \sqrt{2\delta}}{\lambda} \quad (\text{Eq. II-57})$$

avec $\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e$; $\rho_e = \frac{\mathcal{N} n_e}{V_M}$; $V_M = \frac{M}{\rho_v}$

où ρ_e : le densité électronique du substrat ; r_e : le rayon classique de l'électron ; \mathcal{N} : Nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6.022 \cdot 10^{23}$) ; V_M : Volume molaire du substrat ; M : Masse molaire du substrat et ρ_v : Masse volumique du substrat.

Une fois l'indice de réfraction et l'angle critique pour la RRX déterminés, nous pouvons revenir pour préciser le coefficient de réflectivité dans le cas des rayons X. nous avons déjà montré que ce coefficient s'écrit d'une manière générale sous la forme (Eq. II-41):

$$r = \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}} \quad (\text{Eq. II-58})$$

L'indice de réfraction pour les rayons X est proche de 1 et peut s'écrire en absence d'absorption

$$n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2 \quad (\text{Eq. II-59})$$

Il en résulte que le coefficient de réflexion prend la forme suivante :

$$r = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \quad (\text{Eq. II-60})$$

L'intensité réfléchie s'obtient en prenant le module au carré du coefficient de réflexion et s'écrit lorsque $\theta > \theta_c$:

$$R = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2 = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2 \quad (\text{Eq. II-61})$$

Lorsque le vecteur d'onde de transfert devient très supérieur à q_c , typiquement $q > 3q_c$, la réflectivité suit la loi asymptotique suivante : $R = \frac{q_c^4}{16q^4}$

Nous remarquons ainsi que la courbe de réflectivité (figure II-20) présente trois comportements caractéristiques :

- un plateau de réflexion totale : $R=1$ lorsque $q < q_c$.
- une chute de la réflectivité en $q = q_c$.
- une décroissance en $\frac{1}{q^4}$ quand $q > 3q_c$.

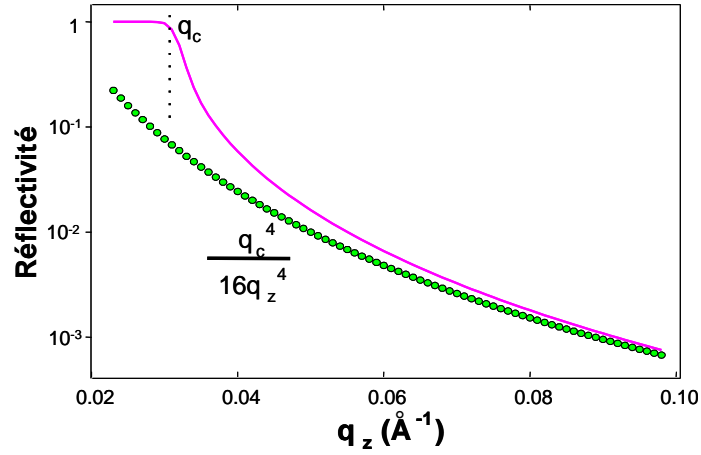


Figure II-20 : Réflectivité absolu de Fresnel d'un substrat de silicium et comportement asymptotique

Il est intéressant de noter que la mesure de q_c permet de déterminer la densité électronique dans le matériau puisque $q_c = 3,75 \cdot 10^{-2} \sqrt{\rho_e}$ avec ρ_e représentant la densité électronique en $e^-/\text{\AA}^3$. Cette valeur est indépendante de la longueur d'onde de la radiation choisie.

Si l'on tient compte de l'absorption, l'indice de réfraction devient complexe et la réflectivité s'écrit :

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta}} \right|^2 \quad (\text{Eq. II-62})$$

De plus la réflexion étant spéculaire, nous pouvons conclure que :

$$R(q) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2 \delta q_x \delta q_y \quad (\text{Eq. II-63})$$

II-3-2-c Réflectivité d'une onde X sur une couche

i- Théorie dynamique et formalisme matriciel

Dans le cas d'une couche déposée sur un substrat, le matériau n'est plus homogène et présente des densités électroniques différentes. Dans ce cas, l'approche qui repose sur les formules de Fresnel ne convient plus. L'étude de la réflectivité d'une couche mince déposée sur un substrat, nécessite alors d'utiliser la théorie dynamique de la réflexion qui utilise les équations de Maxwell. Aux deux interfaces de la couche les relations de continuité des champs électriques et magnétiques sont exprimées en tenant compte des réflexions multiples à chaque interface. Cette théorie consiste à calculer par méthode matricielle le vecteur d'onde associé au champ électrique à chaque interface et les amplitudes des champs aux interfaces.

Nous pouvons considérer dans un premier temps le cas général d'une couche mince constituée de N strates, représentée sur la figure II-21 :

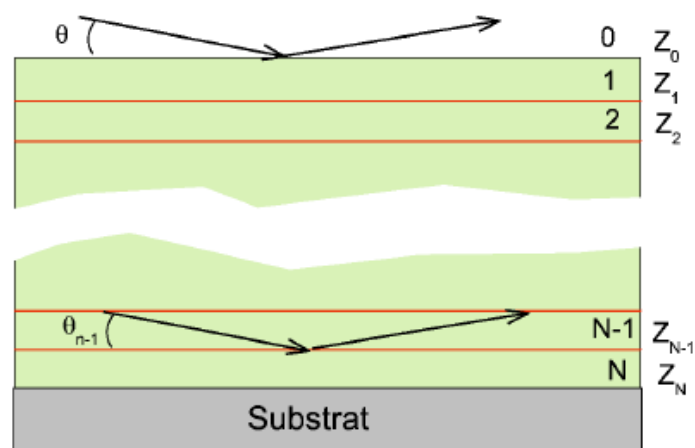


Figure II-21 – Représentation d'un film mince composé de N couches

Appliquer le formalisme matriciel revient à considérer une matrice de transfert M prenant en compte les réflexions et transmissions du champ électrique à chaque interface. Ainsi M sera égal au produit matriciel des matrices de réflexion, de transmission, au passage de chaque strate, de l'interface air-couche vers l'interface couche-substrat.

La matrice de réflexion entre deux strates j et $j+1$ s'écrit :

$$R_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. II-64})$$

avec

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad \text{et} \quad m_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad (\text{Eq. II-65})$$

avec , $k_{z,j}$ désigne la projection selon l'axe z du vecteur d'onde $\vec{k}_j = \frac{2n_j\pi}{\lambda} \vec{u}$ dans le milieu j .

La matrice de transmission au sein d'une strate j est :

$$T_j = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. II-66})$$

La matrice de transfert sera donc une matrice 2×2 :

$$M = R_{01} T_1 R_{12} \dots R_{N,sub} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. II-67})$$

Il est alors possible d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission de la couche en fonction des termes de la matrice de transfert :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad \text{et} \quad t = \frac{1}{M_{22}} \quad (\text{Eq. II-68})$$

La réflectivité de la couche s'obtient alors directement en calculant le module au carré du coefficient de réflexion :

$$R = r.r^*$$

ii- Application à la réflectivité d'une seule couche sur un substrat

Nous allons maintenant considérer le cas important d'un matériau constitué d'un substrat (milieu 0) sur lequel est déposée une couche d'épaisseur $h = Z_2 - Z_1$ (milieu 1). La matrice de transfert s'écrit :

$$M = R_{01}T_1R_{12} = \begin{bmatrix} p_{0,1} & m_{0,1} \\ m_{0,1} & p_{0,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,1}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,1}h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{1,2} & m_{1,2} \\ m_{1,2} & p_{1,2} \end{bmatrix} \quad (Eq. II-69)$$

et le coefficient de réflexion

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}p_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + m_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}}{m_{0,1}m_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + p_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}} \quad (Eq. II-70)$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par $p_{1,2}p_{0,1}$ et en introduisant les coefficients de réflexion aux interfaces $r_{i-1,i} = \frac{m_{i-1,i}}{p_{i-1,i}}$ entre les milieux i et $i-1$, le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique s'écrit,

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}} \quad (Eq. II-71)$$

Nous pouvons remarquer que le dénominateur de cette expression diffère de l'unité par un terme impliquant de multiples réflexions dans la couche comme le montre la présence du produit des coefficients $r_{0,1}r_{1,2}$.

Si l'on néglige l'absorption la réflectivité devient :

$$R = r.r^* = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h} \quad (Eq. II-72)$$

La présence de termes en cosinus dans l'équation précédente indique clairement que la courbe de réflectivité doit présenter des oscillations périodiques dont la période est donné par :

$$2k_{z,1}h \approx q_{z,1}h = 2p\pi \quad (\text{Eq. II-73})$$

soit

$$q_{z,1} = \frac{2p\pi}{h} \quad (\text{Eq. II-74})$$

Ces oscillations sont le résultat de l'interférence constructive entre les ondes réfléchies aux interfaces 1 et 2. La différence de marche entre les rayons est donnée par :

$$\delta = 2h \sin \theta_1 = p\lambda \quad (\text{Eq. II-75})$$

ce qui est équivalent à

$$q_{z,1} = \frac{2p\pi}{h} \quad (\text{Eq. II-76})$$

II-3-2-d Appareillage : Réflectomètre Empyrean

A l'IMMM, nous possédons deux réflectomètres à rayons X (Empyrean et X'pert de Panalytical). Le réflectomètre que nous avons utilisé pour caractériser les échantillons étudiés Ex-situ en pression atmosphérique et à température ambiante mais aussi In-situ en fonction de la température est un « Empyrean de Panalytical » (figure II-22). Pour la caractérisation In-situ des échantillons à pression et température variables, nous avons eu recours au réflectomètre de la ligne ID10B à l'ESRF que nous présenterons par la suite dans le chapitre IV. Les paramètres de cet instrument «Empyrean» sont indiqués ci- dessous :

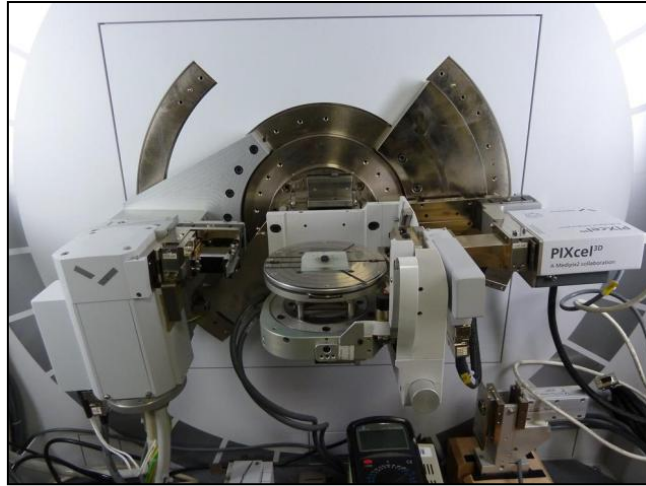


Figure II-22: Schéma du réflectomètre « Empyrean »

- Source des rayons X : Tube scellé en céramique d'intensité élevée Philips (3kW).
- Longueur d'onde : Cu K α (1.5405 Å).
- Système optique diffracté de faisceau: fentes horizontales réglables automatiquement et une fente de Sollers verticale.
- Détecteurs : Détecteur pixel 3D avec ouverture fixe de 3 canaux (0,165 °) dans la direction 2θ .

Dans ce qui suit, nous passons à la présentation de la deuxième technique utilisée lors de ce travail : l'ellipsométrie.

II-3-3 l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique non destructive, consistant à mesurer la modification de la polarisation d'un faisceau à la réflexion sur une surface ou un échantillon. Plus précisément, après réflexion sur un échantillon d'une lumière incidente de polarisation rectiligne, les composantes du champ parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence sont affectées différemment (déphasage et amplitude). Cela entraîne dans le cas général une polarisation elliptique de la lumière réfléchie. La mesure ellipsométrique comporte alors deux

étapes indispensables : la mesure proprement dite et l'analyse des données. La mesure consiste donc, à déterminer le changement de polarisation. L'analyse de ce changement de polarisation permet de déterminer via une modélisation les propriétés intrinsèques du matériau étudié (comme par exemple l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un film déposé sur un substrat).

II-3-3-a Réflexion de la lumière visible sur une surface et mesure ellipsométrique

Considérons une onde électromagnétique plane polarisée arrivant sur l'interface, supposée plane, entre deux milieux (0) et (1) (figure II-23). Une partie de l'onde est transmise ou «réfractée», et une autre partie est réfléchie. Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être écrit comme la somme de deux composantes orthogonales : la première, appelée polarisation (p), d'amplitude complexe $E_i^{(p)}$, est dans le plan d'incidence et la seconde, appelée polarisation (s), d'amplitude complexe $E_i^{(s)}$, est orthogonale au plan d'incidence. On peut décomposer de la même façon le champ électrique réfléchi E_r .

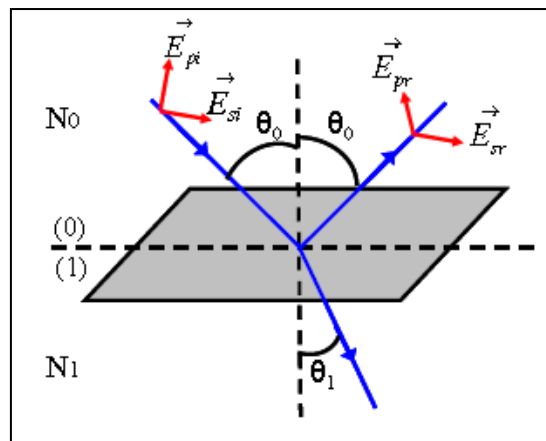


Figure II-23 : Réflexion des axes de polarisation à la surface d'un échantillon d'indice N_1 .

θ_0 angle d'incidence, θ_1 angle de réfraction

Les coefficients de réflexion $r^{(p)}$ et $r^{(s)}$ sont des grandeurs complexes et correspondent respectivement aux polarisations (p) et (s) :

$$r^{(p)} = \frac{E_r^{(p)}}{E_i^{(p)}} = |r^{(p)}| e^{i\delta_r^{(p)}} \quad (\text{Eq. II-77})$$

et

$$r^{(s)} = \frac{E_r^{(s)}}{E_i^{(s)}} = |r^{(s)}| e^{i\delta_r^{(s)}} \quad (\text{Eq. II-78})$$

où $|r^{(p)}|$ et $|r^{(s)}|$ sont les modules, puis $\delta_r^{(p)}$ et $\delta_r^{(s)}$ les phases de $r^{(p)}$ et $r^{(s)}$.

Rappelons ici qu'à partir des relations de Fresnel, nous avons déjà pu écrire le coefficient de réflexion dans le cas d'une polarisation (s) et (p) sous la forme : (Eq. II-22,23)

$$r^{(s)} = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}$$

et

$$r^{(p)} = \frac{n \cos i_1 - \cos i_2}{n \cos i_1 + \cos i_2}$$

Dans notre cas de figure (figure II-23), l'angle d'incidence est notés θ alors qu'en RRX il est plus conventionnel de le noté i . Les indices de réfraction des deux milieux sont notés N_0 et N_1 respectivement.

Les coefficients de réflexions (s) et (p) sur une surface limitant deux milieux 0 et 1 deviennent :

$$r_{0,1}^{(s)} = \frac{N_0 \cos \theta_0 - N_1 \cos \theta_1}{N_0 \cos \theta_0 + N_1 \cos \theta_1} \quad (\text{Eq. II-79})$$

et

$$r_{0,1}^{(p)} = \frac{N_1 \cos \theta_0 - N_0 \cos \theta_1}{N_1 \cos \theta_0 + N_0 \cos \theta_1} \quad (\text{Eq. II-80})$$

Dans le cas plus intéressant de la réflexion de l'onde sur une couche mince d'épaisseur h déposée sur un substrat, nous aurons trois milieux (air (0), film mince (1) et substrat (2)) et deux interfaces. Nous devrions donc tenir compte des réflexions et transmissions multiples à l'intérieur de la couche et sommer leurs amplitudes. Nous obtenons pour les coefficients de réflexion (s) et (p) les expressions suivantes :

$$r_{0,1,2}^{(s)} = \frac{r_{0,1}^{(s)} + r_{1,2}^{(s)} e^{-2i\delta}}{1 + r_{0,1}^{(s)} r_{1,2}^{(s)} e^{-2i\delta}} \quad (\text{Eq. II-81})$$

et

$$r_{0,1,2}^{(p)} = \frac{r_{0,1}^{(p)} + r_{1,2}^{(p)} e^{-2i\delta}}{1 + r_{0,1}^{(p)} r_{1,2}^{(p)} e^{-2i\delta}} \quad (\text{Eq. II-82})$$

où $r_{0,1}^{(s)}$, $r_{1,2}^{(s)}$, $r_{0,1}^{(p)}$ et $r_{1,2}^{(p)}$ sont les coefficients de réflexion pour les interfaces air/film et film/substrat dans le cas de polarisation (s) et (p) respectivement. δ est donné par :

$$\delta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_1 \cos \theta_1 = 2\pi \frac{d}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \theta_0)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-83})$$

où h est l'épaisseur du film, N_I sont indice de réfraction et θ_I l'angle d'incidence dans le film.

L'étape suivante consiste à faire le lien entre les propriétés optique de l'échantillon que l'on veut déterminer (indice de réfraction N_I) et la mesure du changement de polarisation. Ce lien peut se faire via l'équation de l'ellipsométrie :

$$\rho = \frac{r^{(p)}}{\underbrace{r^{(s)}}_1} = \frac{|r^{(p)}|}{|r^{(s)}|} e^{i(\delta_r^{(p)} - \delta_r^{(s)})} = \underbrace{\tan \Psi e^{i\Delta}}_2 \quad (\text{Eq. II-84})$$

Ψ et Δ sont des grandeurs mesurées par l'instrument, appelés les angles ellipsométriques définis par :

$\Delta = (\delta_r^{(p)} - \delta_r^{(s)})$: Le déphasage entre la partie parallèle et perpendiculaire induit par la réflexion

et Ψ est le rapport des modules des coefficients de réflexion $r^{(p)}$ et $r^{(s)}$: $\tan \Psi = \frac{|r^{(p)}|}{|r^{(s)}|}$.

L'ellipsométrie spectroscopique consiste à mesurer ces deux angles $\Psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$ sur toute une gamme de longueur d'onde (ou d'énergie). L'obtention à partir de la mesure des angles Ψ et Δ dépend du type d'ellipsomètre utilisé (à annulation, à modulation de phase,...).

La mesure des deux paramètres ellipsométriques Ψ et Δ à une longueur d'onde donnée permet d'obtenir les propriétés optiques du système réfléchissant à cette longueur d'onde. En effet, connaissant les angles Ψ et Δ , on peut calculer ρ via le membre de droite désigné par (2) dans l'équation II-84 et le comparer au membre de gauche (1) où les coefficients de Fresnel sont calculés par rapport à un modèle décrivant le système étudié. Un ajustement pour chaque longueur d'onde des données permet ainsi de caractériser l'indice de réfraction du matériau en fonction de la longueur d'onde. L'ellipsométrie ne donne que des informations indirectes. Une étape d'analyse et de régression est indissociable de la mesure. Les paramètres optiques d'un échantillon ne peuvent être déterminés que dans le cadre d'un modèle. Ce modèle n'est pas unique, et il revient de l'appréciation de l'expérimentateur de déterminer laquelle des solutions possibles possède la plus grande pertinence physique.

Nous détaillerons dans le chapitre suivant notre modèle choisi pour déterminer les différents paramètres de nos films de PS.

II-3-3-b Principe de mesure

Dans cette technique (figure II-23), l'échantillon éclairé en lumière blanche réfléchit la lumière qui est analysée spectralement qu'en sortie. Le choix des orientations relatives des éléments polarisants (**A**, **M** et **P**) permettant l'analyse de la rotation de polarisation due à l'échantillon n'est pas unique. Un choix donné (par exemple **P-M**=45° et **A**=45°) définit une configuration de mesure de l'ellipsomètre. La précision de cette mesure est augmentée en modulant la biréfringence du barreau (**M**) au cours du temps par effet piézoélectrique à l'aide d'une tension sinusoïdale. Cette modulation introduit un retard de phase $\delta(t)$ qui intervient dans l'expression de l'intensité finale après (**P**) :

$$I(t) = \underline{E} \cdot \underline{E}^* = I_0 + I_S \sin(\delta(t)) + I_C \cos(\delta(t)) \quad (\text{Eq. II-85})$$

I_0 est l'intensité moyenne du signal. Sa valeur dépend de la chaîne de mesure (puissance de la lampe, opacité des filtres, efficacité de la détection...). Elle importe peu, car elle est indépendante de la rotation de polarisation introduite par l'échantillon. La précision de la mesure sera en revanche détériorée si I_0 devient trop faible ou fluctue trop, et on asservit en général sa valeur en cours de mesure.

Plus importantes sont les grandeurs I_S et I_C , qui sont extraites du signal de sortie par analyse harmonique (détection synchrone sur la fréquence du modulateur). Dans la configuration la plus standard de l'ellipsomètre, pour laquelle **P-M=A**=45°, elles sont simplement reliées aux angles ellipsométriques par :

$$I_S = \sin(2\psi) \cdot \sin(\Delta) \quad (\text{Eq. II-86})$$

$$I_C = \sin(2\psi) \cdot \cos(\Delta) \quad (\text{Eq. II-87})$$

Les angles ψ et Δ sont déduits de la mesure à l'aide de ces relations. On remarque que l'inversion de ces expressions (Eq. II-86 et 87) entraîne une certaine indétermination : alors que Δ peut être extrait sans ambiguïté, on ne peut pas distinguer ψ de $(90^\circ - \psi)$. Cette indétermination est d'autant plus critique que ψ s'approche de 45° . En pratique, elle peut être levée en combinant plusieurs configurations de mesure. Les courbes $I_S(\lambda)$ et $I_C(\lambda)$ sont ainsi mesurées point par point en incrémentant λ (pas à pas par rotation du monochromateur), le signal I_0 étant ajusté avant de passer au point suivant, en jouant (selon le domaine de longueur d'onde) soit sur la haute tension du photomultiplicateur, soit sur l'ouverture du diaphragme de sortie placé devant la photodiode.

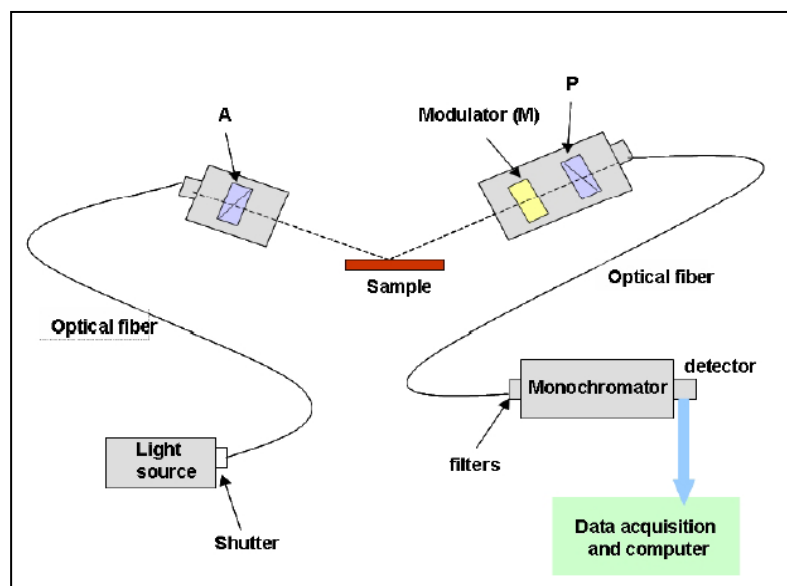


Figure II-23 : Schéma de principe de l'ellipsomètre à modulateur photoélastique UVISEL

II-3-3-c Appareillage : Ellipsomètre spectroscopique UVISEL

L'ellipsomètre du LIMATB (figure II-24) est un ellipsomètre spectroscopique UVISEL (Horiba Jobin Yvon). Il sert principalement à la caractérisation des surfaces

(épaisseur, indice optique, T_g ,...) des films minces de polymères déposées sur un substrat de Silicium ou de verre.

La chaîne de mesure comporte les éléments suivants (de la source vers le détecteur) :

- une source de lumière blanche (lampe Xe 75W) émettant de l'UV jusqu'au proche IR (180 à 1700 nm typiquement).



Figure II-24 : Ellipsomètre spectroscopique UVISEL (Horiba Jobin Yvon)

- Le faisceau issu de l'arc, est collimaté par un miroir de grande focale vers une première fibre optique.
- une tête source qui permet de focaliser le faisceau sur l'échantillon en définissant précisément l'angle d'incidence (faisceau très peu divergent : 0.5 mrad). Cette tête source contient un élément polariseur en calcite de type Glan –Taylor monté sur une platine de rotation automatique avec une précision de positionnement de 0.05° qui définit un état de polarisation linéaire du faisceau incident. L'axe de passage du polariseur est en général orienté de 45° , par rapport au plan d'incidence.
- l'échantillon qui réfléchit le faisceau et modifie son état de polarisation,

- une tête de sortie placée à un angle de réflexion égal à l'angle d'incidence. Cette tête de sortie contient un modulateur photoélastique thermiquement stabilisé (barreau de silice) suivi d'un second polariseur (analyseur) de propriétés identique au premier polariseur,
- une seconde fibre optique transporte le signal vers un monochromateur (réseau holographique en réflexion, résolution de 5 nm. Dispersion typiquement de 4 nm/mm à 500 nm), qui sélectionne la longueur d'onde de la lumière qui parvient jusqu'au détecteur.
- un détecteur : photomultiplicateur dans les domaines UV ou visible, ou photodiode dans l'infra-rouge.

L'ensemble est piloté par un contrôleur qui gère la communication entre les différents éléments hardware, ainsi que l'acquisition des données et leur transfert au software (le logiciel « DeltaPsi2 » réalise l'interface utilisateur et le traitement des données).

II-3-4 Avantages et inconvénients des deux techniques

La RRX n'est pas une technique de mesure locale. Tous les résultats obtenus par cette technique présentent en réalité des moyennes de mesure sur une large surface. Par exemple, l'épaisseur obtenue par RRX est une épaisseur moyenne sur toute la surface de mesure. Cela veut dire que même si la surface étudiée présente des défauts ou nanostructures à l'échelle nanométrique, ils n'influencent pas forcément la courbe de réflectivité obtenue. Ce point peut être considéré comme un avantage dans le cas de caractérisation des films minces de polymère qui présentent généralement quelques défauts même à l'échelle micrométrique. Par contre, ce même point est considéré comme un désavantage car pour un taux de défaut relativement faible par rapport à la surface totale du film, nous ne pourrions jamais voir la différence entre un film très propre et un film plus ou moins propre. De plus la RRX seule ne

donne jamais une image directe de la surface : on ne peut faire la différence entre un film présentant une rugosité de surface et un film non rugueux possédant une densité électronique variable dans une direction normale au substrat [25,26]. Dans ce cas, l'utilisation d'autres techniques de mesure locale telles que la Microscopie à Force Atomique (AFM) semble nécessaire. Ce même problème est aussi commun à l'ellipsométrie sauf que dans ce cas, la surface de mesure est beaucoup plus petite (ordre de grandeur de 2 mm^2).

L'avantage principal de la RRX par rapport à l'ellipsométrie est que c'est une méthode directe dans le sens où l'observation de la courbe de réflectivité mesurée permet d'avoir directement une estimation de l'épaisseur du film et de la rugosité de surface lorsque l'échantillon possède une seule couche. Il faut noter qu'un ajustement de la courbe est nécessaire pour déterminer précisément ces paramètres et pour obtenir le profil de densité électronique. Par contre, dans le cas de l'ellipsométrie, nous ne pouvons accéder à ces derniers que par le biais d'un modèle car les mesures expérimentales ne sont pas directement révélatrices des paramètres physiques de l'échantillon. Une bonne connaissance de l'échantillon devient primordiale dans ce cas pour la modélisation.

La confiance que nous pouvons avoir envers les paramètres déterminés est très bonne en ce qui concerne l'épaisseur des films mesurés en RRX. En effet, les oscillations périodiques des franges de Kiessig ne laissent pas la place au doute. Par contre, comme la RRX mesure une intensité et non une amplitude, la phase du champ électrique étant inconnue, plusieurs profils de densité électronique peuvent modéliser une même mesure [25-26]. En ce qui concerne l'ellipsométrie, l'inconvénient est la corrélation qui existe entre l'épaisseur et l'indice de réfraction pour les films ultra-minces. Toutefois, si l'épaisseur est déterminée par une autre technique comme la RRX, l'indice de réfraction est déterminé avec une excellente fiabilité car l'ellipsométrie est très sensible à tout paramètre pouvant changer la phase du

champ électrique. Dans le cas de notre étude, nous avons toujours vérifié les épaisseurs obtenues par ellipsométrie en les comparant à ceux trouvés par RRX pour s'assurer de la bonne détermination de l'indice de réfraction.

II-4 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter des généralités sur les méthodes de fabrications et de caractérisations utilisés pour cette étude. Plus précisément, nous avons présenté le matériau utilisé qui est le polystyrène, la méthode de fabrication des films minces de PS ainsi que les différents traitements de surface dont nous avons utilisé dans cette étude. La technique de spin coating a été choisie pour déposer les films. Nous montrons à partir d'une étude bibliographique l'effet du solvant sur la « propreté » des films minces (homogénéité et faible rugosité). Dans une deuxième partie, nous avons présenté les deux techniques de base (RRX et ellipsométrie) utilisées pour la caractérisation des films minces de PS lors de notre étude. Une partie a été consacrée à la présentation des généralités communes entre ces deux méthodes. Les cas particuliers de la réflexion d'une OEM X puis d'une OEM de lumière visible ont été aussi traités. Nous avons fini ce chapitre par la présentation des avantages et les limites de chaque technique.

Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par des mesures de RRX et d'ellipsométrie sur des films minces identiques. Les différents programmes et modèles utilisés pour l'analyse de nos résultats sont décrits. Nous discutons ainsi les résultats obtenus par confrontation des deux techniques.

Références:

- [1] B.R. Weinberger, G.G. Peterson, T.C. Eschrich and H.A. Krasinski,; **Surface chemistry of HF passivated silicon: X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopy results**, *J. Appl. Phys.* 60(9) (1986) 3232.
- [2] E.Yablonovitch, D. L. Allara, C.C. Chang, T. Gmitter, and T.B. Bright, **Unusually low surface-recombination velocity on silicon and germanium surfaces**, *Phys. Rev. Lett.* 57(2) (1986) 249.
- [3] N.J. Harrick, and K.H. Beckmann, *Characterization of Solid Surfaces*, éd. par P.F. Kane et G.R. Larrabee. (1974) 242.
- [4] A. Tardella, and J.-N. Chazalviel, **In situ chemical information at the semiconductor/electrolyte interface from infrared vibrational spectroscopy**, *Appl. Phys. Lett.* 47(3) (1985) 334.
- [5] Y.J. Chabal, **Surface infrared spectroscopy**, *Surf. Sci. Rep.* 8(5-7) (1988) 211.
- [6] Y.J. Chabal, G. S. Higashi, K. Raghavachari, and V.A. Burrows; **Infrared spectroscopy of Si (111) and Si (100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology**, *J. Vac. Sci. Technol., A.* 7(3) (1989) 2104.
- [7] H. Ubara, T. Imura, and A. Hiraki, **Formation of Si-H bonds on the surface of microcrystalline silicon covered with SiO_x by HF treatment**, *Solid State Commun.* 50(7) (1984) 673.
- [8] G.W. Trucks, K. Raghavachari, G.S. Higashi, and Y.J. Chabal, **Mechanism of HF etching of silicon surfaces: A theoretical understanding of hydrogen passivation**, *Phys. Rev. Lett.* 65(4) (1990) 504.
- [9] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, and K. Raghavachari, **Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface**, *Appl. Phys. Lett.* 56(7) (1990) 656.
- [10] P. Jakob, and Y.J. Chabal, **Chemical etching of vicinal Si (111): Dependence of the surface structure and the hydrogen termination on the pH of the etching solutions**, *J. Chem. Phys.* 95(4) (1991) 2897.
- [11] P. Jakob, Y. J. Chabal, K. Raghavachari, R.S. Becker, and A.J. Becker, **Kinetic model of the chemical etching of Si (111) surfaces by buffered HF solutions**, *Surf. Sci.* 275(3) (1992) 407.
- [12] K. Raghavachari, P. Jakob and Y.J. Chabal, **Step relaxation and surface stress at H-terminated vicinal Si (111)**, *Chem. Phys. Lett.* 206(1-4) (1993) 156.
- [13] P. Jakob, Y.J. Chabal, K. Kuhnke and S.B. Christman, **Monohydride structures on chemically prepared silicon surfaces**, *Surf. Sci.* 302(1-2) (1994) 49.
- [14] Lora L. Spangler, John M. Torkelson and J. Scot Royal, **Influence of solvent and molecular weight on thickness and surface topography of spin-coated polymer films**, *Polym. Eng. Sci.*, 1990, Vol 30, No. 11, 644-653.
- [15] J. H. Lai, **An investigation of spin coating of electron resists**, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 1117 (1979).
- [16] B. T. Chen, **Investigation of the solvent-evaporation effect on spin coating of thin films**, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 831 (1983).
- [17] D. Meyerhofer, **Characteristics of resist films produced by spinning**, *J. Appl. Phys.*, 49, 3993 (1978).
- [18] D. E. Bornside, PhD dissertation, **University of Minnesota**, Minneapolis (1988).
- [19] F. L. Givens and W.J. Daughton, **On the Uniformity of Thin Films: A New Technique Applied to Polyimides**, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 269 (1979).

- [20] W.J. Daughton and F. L. Givens, *An Investigation of the Thickness Variation of Spun-on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry*, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 173 (1982).
- [21] *International Chemical Safety Cards*.
- [22] James E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*
- [23] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1953).
- [24] Gibaud, A., & Vignaud, G. (2009). *Specular Reflectivity from smooth and rough surfaces*. In *X-ray and Neutron Reflectivity* (pp. 85-131). Springer Berlin Heidelberg.
- [25] A. Gibaud, J. Daillant, *Spinger Paris*. (1999) 87.
- [26] A. Gibaud, J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* (2007).

Chapitre III :Etude expérimentale de films minces de PS avant exposition au CO₂ : présentations, analyses et résultats

III-1 Introduction.....	131
III-2 Etude de l'évolution de la densité et de l'indice de réfraction dans les films minces de polystyrène.....	134
III-2-1 Détermination de l'épaisseur et la densité des films minces de PS par RRX.....	136
III-2-2 Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction des films minces de PS par ellipsométrie.....	144
III-2-3 Comparaison des résultats obtenus par ellipsométrie et RRX et relation entre l'indice de réfraction d'un film et sa densité électronique.....	149
<i>III-2-3-a Comparaison des épaisseurs mesurées.....</i>	<i>149</i>
<i>III-2-3-b Relation entre l'indice de réfraction mesuré par Ellipso et la densité du même film mesuré par RRX</i>	<i>151</i>
III-3 Détermination de la T_g du film mince et étude de son évolution en fonction de l'épaisseur.....	158
III-3-1 Etude de l'évolution de la Tg dans les films minces de PS par ellipsométrie	158
III-3-2 Etude de l'évolution de la Tg dans les films minces de PS par RRX	166
III-4 Corrélation des résultats et discussions.....	168

III-5 Conclusion	173
<i>Références</i>	175

III-1 Introduction

L'objectif de ce chapitre consiste à caractériser expérimentalement l'évolution des propriétés physiques des films minces de polystyrène déposés par spin-coating sur des substrats de silicium traités HF (voir chapitre II) en fonction de l'épaisseur des films. Nous nous intéressons spécifiquement à l'indice de réfraction optique des films minces ainsi qu'à leur densité électronique en ayant recours aux deux techniques présentées dans le chapitre précédent à savoir l'ellipsométrie spectroscopique et de réflectivité des rayons X. L'objectif sera d'étudier la dépendance de ces deux quantités en fonction de l'épaisseur du film. Afin de limiter les erreurs, les deux types de mesures ont été effectués sur les mêmes films.

En vue de souligner l'intérêt de ces mesures, nous reprenons dans le paragraphe suivant la polémique existante sur la densité des films minces de polystyrène ce qui, compte tenu de la relation de Clausius-Mossotti, revient à une controverse sur l'indice optique ou encore sur la densité électronique des films.

Controverse sur la densité des films minces

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, les films minces présentent une T_g qui dépend de leur épaisseur (relation empirique de Keddie [1]). La T_g diminue en partant de sa valeur dans le polymère massif (100°C) en suivant une loi asymptotique de h . Cette diminution semble être liée à la diminution d'un autre paramètre très important qui est la densité des films minces. Au début des années 1990, Reiter [2, 3] a mesuré des différences de densité à partir des résultats obtenus par dé-mouillage dynamique de films supportés de PS. Il a conclu que les films minces auraient une densité inférieure à celle du PS massif ayant subi le même traitement thermique. Il a montré en outre que la densité diminue lorsque l'épaisseur initiale du film diminue. De ce fait, il a établi un lien direct entre la diminution de

la Tg, l'épaisseur des films et leur densité. Les chaînes de polymère seraient plus libres de se mouvoir en raison d'une augmentation du volume libre entre les chaînes. Cette augmentation du volume libre engendrerait une densité plus faible.

Cependant, une étude par réflectivité des neutrons faite par Wallace et al. [4] sur des films minces de PS deutérés spin-coatés sur des substrats de Si traités (avec et sans couche native de SiO₂) a permis de déterminer la densité des films avec une précision de 1% pour les films déposés sur les substrats de Si sans couche de SiO₂ native mais avec une précision moindre pour les films déposés sur les substrats de Si avec une couche native de SiO₂. La présence de cette couche de SiO₂ rend en effet plus difficile l'ajustement des courbes dans ce cas. Néanmoins, quelle que soit l'épaisseur (de 6,5 à 79 nm) et la nature du substrat, ce groupe a remarqué une invariance de la densité du film en fonction de son épaisseur. La densité est comparable à celle du PS massique quelque soit l'épaisseur (figure III-1).

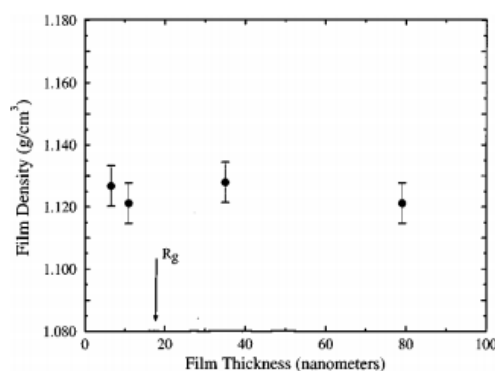


Figure III-1: Densité des films minces de polystyrène deutéré spin-coaté sur un substrat de Si avec une surface hydrogénée.

Dans le même sens, Forrest et al. [5] ont réalisé des mesures de densité sur des films minces autosupportés de 29 à 200 nm par BLS (Brillouin Light Scattering) et ont trouvé une valeur égale à celle du polymère massique.

Beaucoup plus récemment des résultats qui vont plutôt dans le sens d'une augmentation de la densité des films minces lorsque l'épaisseur initiale est plus faible ont été publiés. Ata et al. [6] ont mesuré le volume libre dans des films de PS d'épaisseur allant de 22 à 1200nm par annihilation de positron. Ils ont observé que le volume libre est plus petit dans les films plus minces ce qui veut dire une densité plus grande dans ces films (figure III-2).

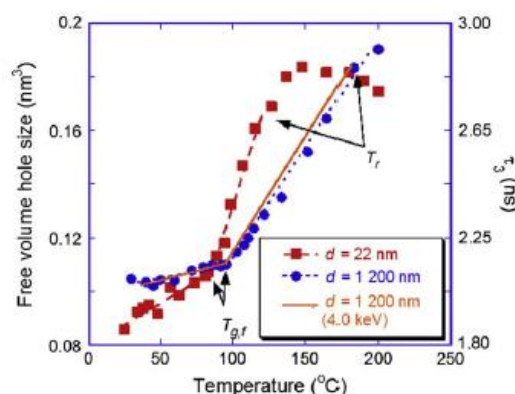


Figure III-2: Evolution du volume libre dans deux films minces de PS avec la température

Yuan Li et al. [7] quant à eux ont observé une augmentation de l'indice de réfraction du PS par ellipsométrie lorsqu'ils diminuent l'épaisseur du film (figure III-3). En reliant directement l'indice de réfraction à la densité du film par la relation de Clausius-Mossotti, on retrouve l'idée de l'augmentation de la densité dans les films minces.

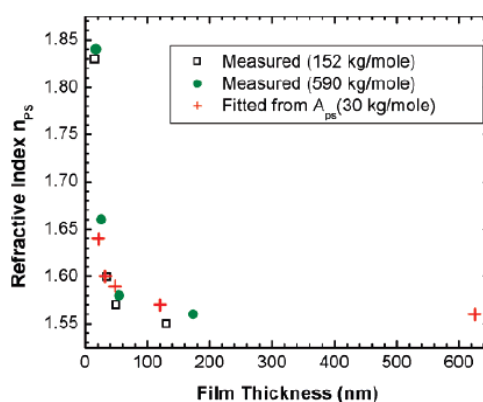


Figure III-3: Evolution de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie pour des films minces de PS en fonction de l'épaisseur [7]

La question de la densité dans les films minces de polymère n'étant pas tranchée, nous présentons aux paragraphes suivants une étude de l'évolution de la densité en confrontant les résultats de deux techniques de mesures : la réflectivité X et l'ellipsométrie. La première donne accès à la densité électronique et la deuxième à l'indice de réfraction. Nous avons cherché à corréler les résultats obtenus par ces deux techniques.

Dans un second temps, nous avons aussi suivi l'évolution de la Tg de ces films en fonction de leur épaisseur. Nous observons une bonne concordance avec les résultats de Keddie par les deux techniques utilisées : la RRX et l'ellipsométrie.

III-2 Etude de l'évolution de la densité et de l'indice de réfraction dans les films minces de polystyrène

Nous commençons par l'étude de l'évolution de la densité électronique de films minces d'épaisseurs comprises entre 6 et 150 nm par RRX puis nous présentons l'évolution de l'indice de réfraction par ellipsométrie. Nous finissons cette partie par une corrélation des résultats déterminés par RRX et ellipsométrie.

Les échantillons étudiés sont des films minces de PS fabriqués suivant les procédures détaillées dans le chapitre précédent (chapitre II). Le tableau récapitulatif suivant résume les différents éléments importants relatifs à la fabrication de ces échantillons (tableau III-1) :

Polymère utilisé	Polystyrène	
Masse moléculaire	136.5K g/mol	
Propriétés utiles du polymère	Tg~ 100°C (pour le bulk), Masse molaire : 104 g/mol, Masse volumique : 1,06 g/cm ³ ,	
Solvant utilisé	Toluène	
Traitements de surfaces utilisés	HF et Piranha	
Technique de dépôt des films	Spin-coating	
Paramètres de la technique du dépôt	Accélération : 2000 tours, Vitesse de rotation : 2000 tours/min, Durée de la rotation : 60 secondes,	
Evolution de l'épaisseur du film en fonction de la concentration du PS dans le Toluène	Concentration PS dans la solution	Epaisseur (Å)
	1.5g/L	61±2
	3g/L	124±2
	4g/L	168±2
	5g/L	223±2
	7.5g/L	361±2
	10g/L	494±2
	15g/L	771±2
	20g/L	1118±2
	25g/L	1515±2
Paramètre de recuit des films	Température du recuit : Tg+60°C=160°C, Type du recuit : sous vide, Durée du recuit : 24heures	

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif regroupant les paramètres importants utilisés dans la fabrication des films minces de PS.

Nous avons fait varier la concentration du PS dans la solution pour obtenir différentes épaisseurs de films. Neuf films de concentrations différentes (et donc d'épaisseurs différentes) ont été préparés. Ces films ont été caractérisés par deux méthodes :

- La réflectivité des rayons X (RRX) pour déterminer l'épaisseur et la densité électronique.
- L'ellipsométrie pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction ($n(\lambda)$).

Comme la mesure de l'épaisseur est corrélée à celle de l'indice de réfraction en ellipsométrie, nous entamons les mesures par RRX qui nous permet de :

- déterminer sans ambiguïté les épaisseurs des films.
- suivre l'évolution de leurs densités.

Nous passons ensuite à l'étude par ellipsométrie en vérifiant que les épaisseurs mesurées par cette technique sont bien égales à celles trouvées par RRX afin d'appréhender l'évolution de l'indice de réfraction dans les films minces.

III-2-1 Détermination de l'épaisseur et la densité des films minces de PS par RRX

Les épaisseurs des films sont déduites des mesures de RRX par Transformé de Fourier directe (FFT) à l'aide du programme « Reflect15 » (Gibaud et Vignaud [8]). Elles sont consignées dans le tableau suivant (Tableau III-2) :

Film	Concentration en PS	Epaisseur (Å)
Film1	1.5g/L	61±2
Film2	3g/L	124±2
Film3	4g/L	168±2
Film4	5g/L	223±2

Film5	7.5g/L	361±2
Film6	10g/L	494±2
Film7	15g/L	771±2
Film8	20g/L	1118±2
Film9	25g/L	1515±2

Tableau III-2 : Epaisseurs obtenues par FFT du programme Reflect15 à partir des courbes de RRX sur les films minces.

La (figure III-4) montre que dans le plateau de réflexion totale nous pouvons observer deux q_c à partir d'une certaine valeur de l'épaisseur du film égale à 36.1nm (film5). Ces deux q_c sont intrinsèquement liés à l'échantillon et représentent :

- le q_c du Si dont la position est fixe $q_{cSi}=0.0318\text{\AA}^{-1}$ pour toutes les épaisseurs.
- le q_c du PS dont la position dépend de l'épaisseur.

Cette dernière quantité qui est une grandeur non biaisée puisqu'elle est mesurée directement sur la courbe de réflectivité est directement reliée la densité du film de PS (figure III-4) :

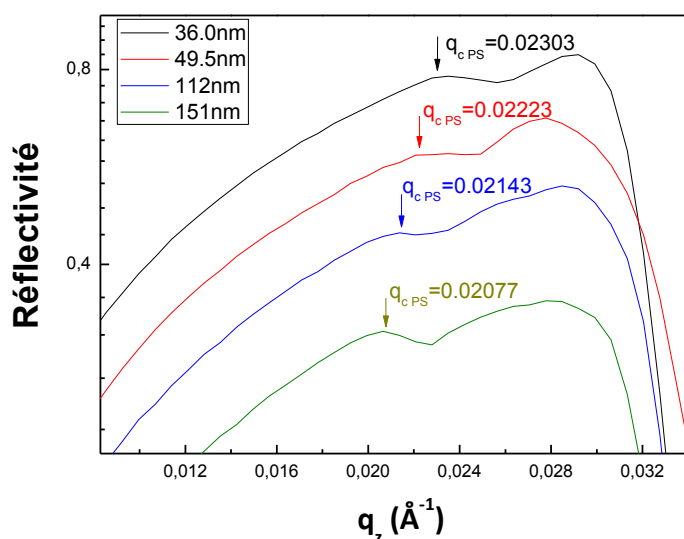


Figure III-4 : L'évolution du q_c PS en fonction de l'épaisseur du film déterminée à partir des courbes de RRX. Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté.

Nous reportons l'évolution de cette quantité en fonction de l'épaisseur des films à la figure III-5 :

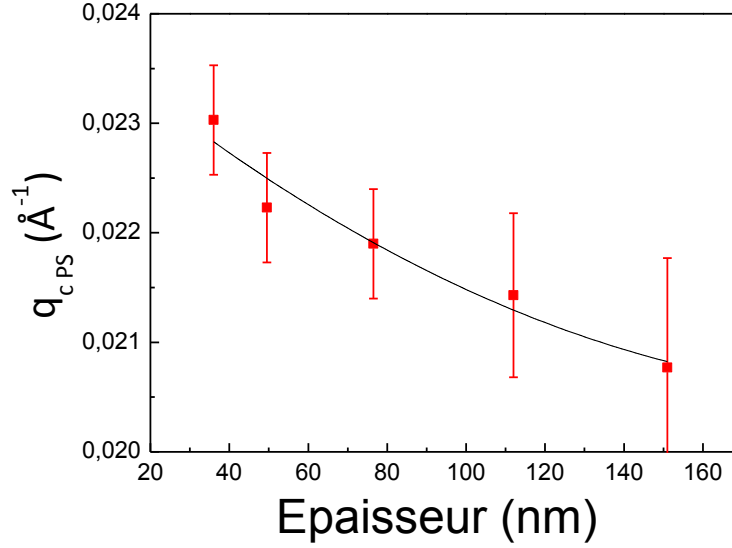


Figure III-5 : Variation du q_{cPS} en fonction de l'épaisseur du film. Le trait noir est un guide pour montrer le sens de l'évolution.

Nous observons clairement que le q_c augmente lorsque l'épaisseur du film diminue. Or nous avons montré dans le chapitre II que le q_c du film est directement lié à la densité électronique du film par la relation :

$$q_c = \frac{4\pi\sqrt{2\delta}}{\lambda} = \frac{4\pi\sqrt{2\frac{r_e}{2\pi}\lambda^2\rho_e}}{\lambda} \quad (\text{Eq. III-1})$$

ou encore

$$\rho_e = 711q_c^2 \quad (\text{Eq. III-2})$$

Par ailleurs, la densité électronique est aussi liée à la densité massique du film par la relation

$$\rho_e = \frac{Nn_e}{V_M} = \frac{Nn_e}{\frac{M}{\rho_v}} = \rho_v \frac{Nn_e}{M} \quad (\text{Eq. III-3})$$

ou encore

$$\rho_v = \frac{M}{N n_e} \rho_e \quad (\text{Eq. III-4})$$

Nous pouvons donc tracer l'évolution de la densité électronique ainsi que la densité volumique à partir des valeurs du q_c mesuré et des équations précédentes. La figure suivante (figure III-6) illustre l'évolution de ρ_e et ρ_v en fonction de l'épaisseur du film.

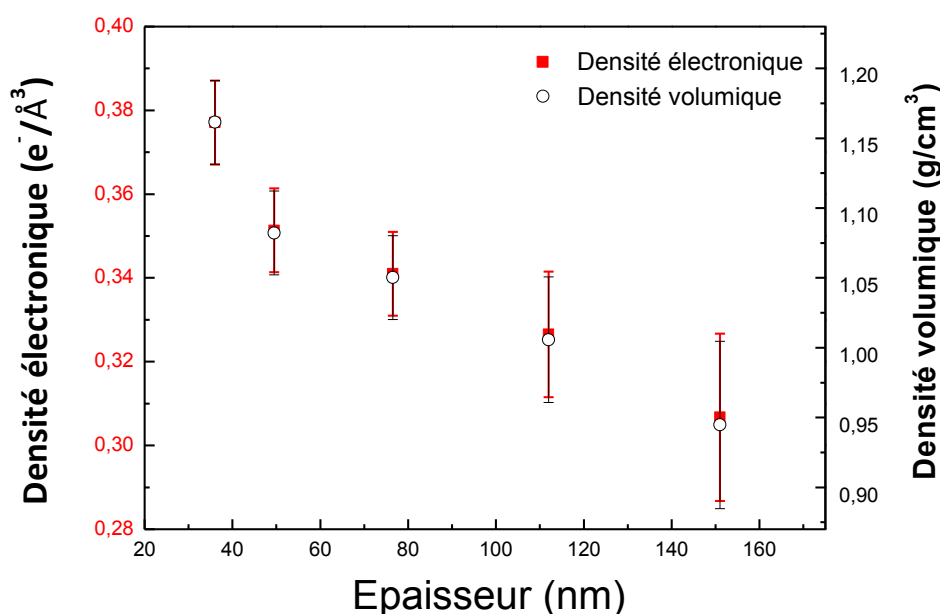


Figure III-6 : L'évolution de la densité électronique ρ_e (en rouge) et de la densité volumique ρ_v (en noir) en fonction de l'épaisseur du film.

Curieusement la densité des films épais semblent être inférieure à la densité électronique théorique d'un polymère massique ($0.34 e^-/\text{\AA}^3$). A ce jour, nous n'expliquons pas ce constat. Peut être que le q_c déterminé directement sur le plateau de réflexion totale est sous-estimé. Cependant, la tendance de l'augmentation de la densité du film lorsque son épaisseur diminue existe clairement.

Nous avons corroboré ces résultats à partir du calcul des densités électroniques des films à l'aide du programme « Reflect15 ». Les courbes de RRX mesurées ont été ajustées par affinement au moyen de la méthode des moindres carrés [8]. De cette façon nous en avons déduit le profil de densité électronique après ajustement des courbes. Nous présentons dans la figure III-7 la superposition des courbes expérimentales et calculées à l'aide du programme « Reflect15 » pour chaque film. Les ajustements par ce programme sont faits à partir d'un modèle à trois couches de PS respectant une variation de densité décroissante allant de l'interface avec le substrat de Si à la surface avec l'air. Plus d'information sur le choix du modèle sont fournies dans l'annexe 1.

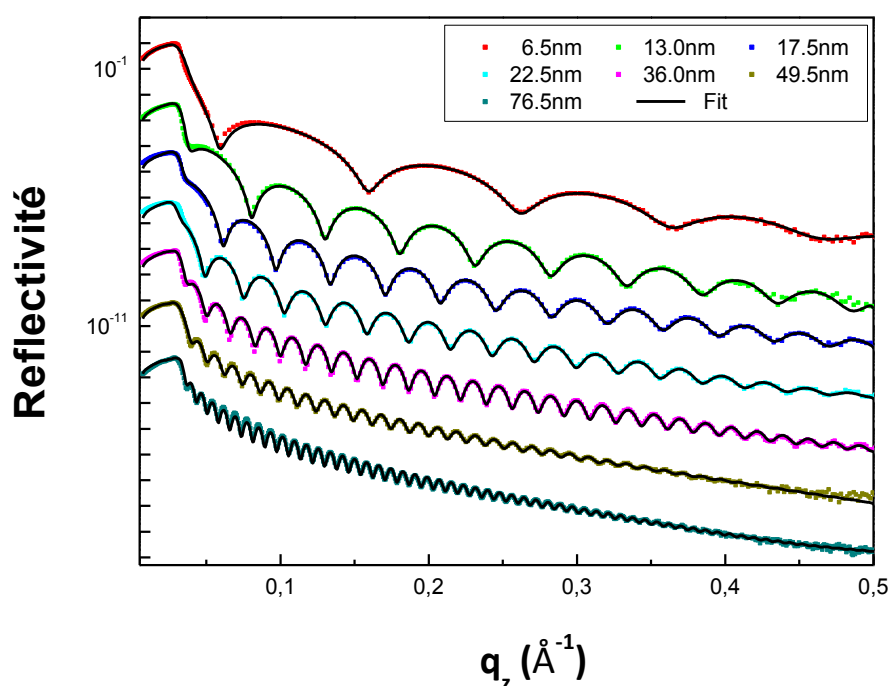


Figure III-7 : RRX des différents films de PS étudiés. Trait noir continu : ajustement des courbes mesurées par le programme « Reflect15 »

Les ajustements des courbes présentées à la figure III-7 permettent d'obtenir les épaisseurs calculées des films (en plus de celles obtenues par FFT). Nous pouvons tracer

l'évolution de l'épaisseur du film (épaisseur calculée après ajustement (tableau III-3) en fonction de la concentration en PS et la comparer avec l'épaisseur du film déjà obtenue par FFT (avant ajustement des courbes : tableau III-2 et figure III-4).

Film (Concentration en PS)	Epaisseur (Å)
Film 1 (1.5g/L)	60±2
Film 2 (3g/L)	123±2
Film 3 (4g/L)	172±2
Film 4 (5g/L)	222±2
Film 5 (7.5g/L)	362±2
Film 6 (10g/L)	499±2
Film 7 (15g/L)	765±2
Film 8 (20g/L)	--
Film 9 (25g/L)	--

Tableau III-3: Epaisseurs obtenues par ajustement des courbes de RRR sur les films minces à l'aide du programme Reflect15

Nous remarquons que nous avons pratiquement les mêmes épaisseurs pour chaque concentration avec les deux méthodes (figure III-8) :

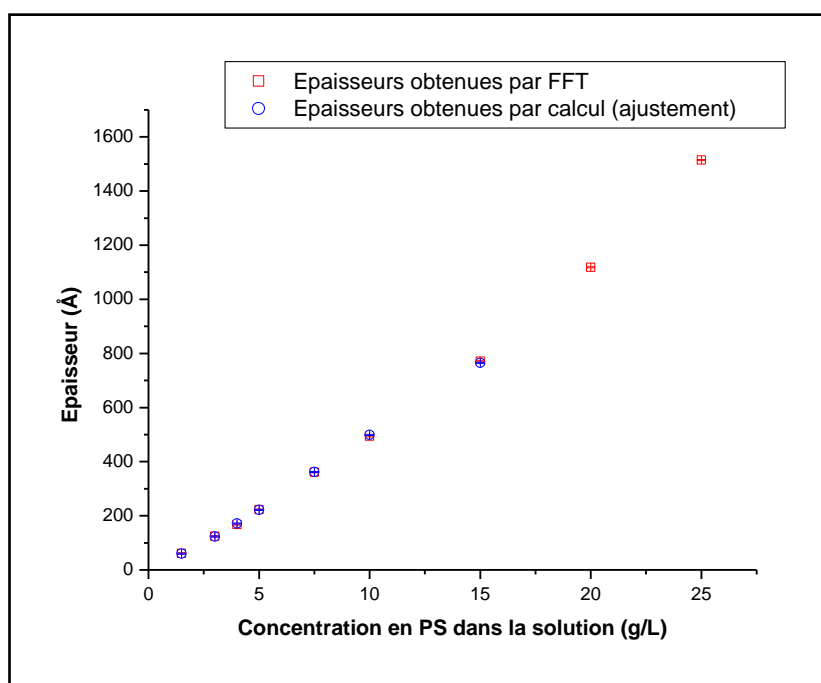


Figure III-8 : Epaisseurs en fonction de la concentration du PS dans la solution

Remarque : Pour les films 8 et 9 ($C_{PS}=20\text{g/L}$ et 25g/L), nous n'avons pas pu ajuster leurs courbes. Certainement cela est dû au fait qu'ils sont tous les deux trop épais ($>100\text{nm}$). Nous représentons dans la figure suivante (figure III-9) leurs courbes de réflectivité.

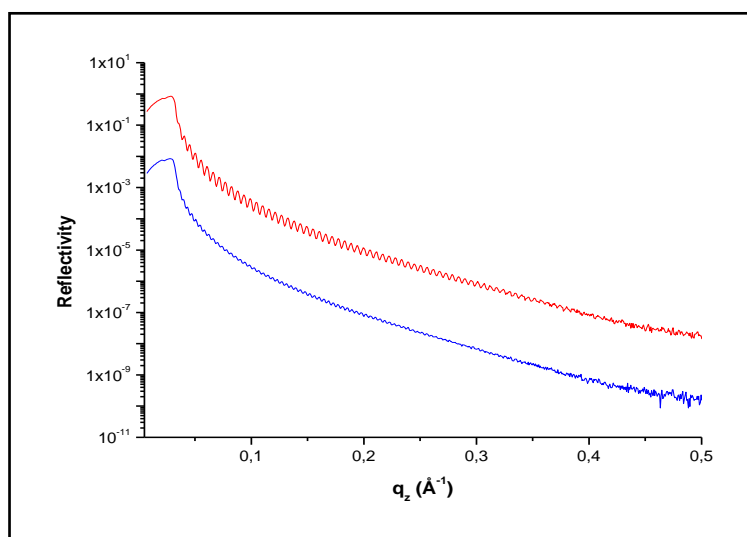


Figure III-9 : Courbes de réflectivité des films : film8 ($C_{PS}=20\text{g/L}$) en rouge et film9 ($C_{PS}=25\text{g/L}$) en bleu (décalée pour la clarté de la figure)

Comme nous l'avons déjà mentionné, les profils de densités électroniques sont également obtenus après ajustement des courbes. Nous présentons dans les figures suivantes (figure III-10 et III-11) les différents profils de densité électronique déduits des affinements pour tous les films ainsi que la variation du q_c du film du PS en fonction de son épaisseur.

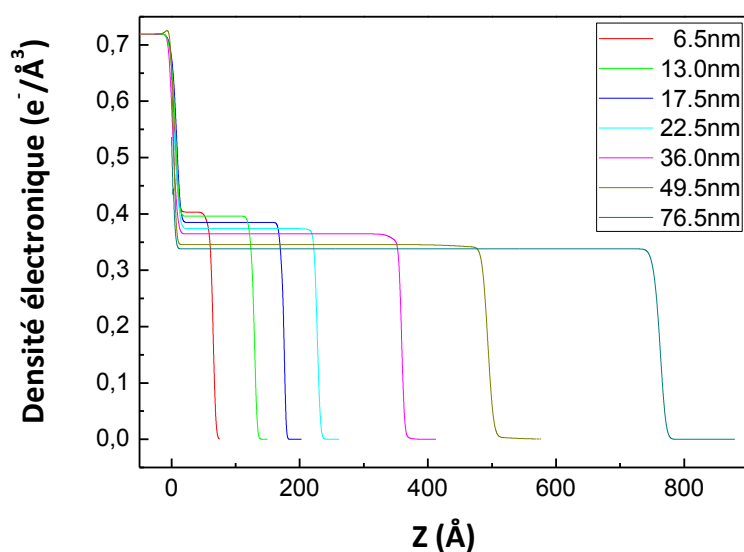


Figure III-10 : Différents profils de densité électronique associés aux courbes calculées des films étudiés

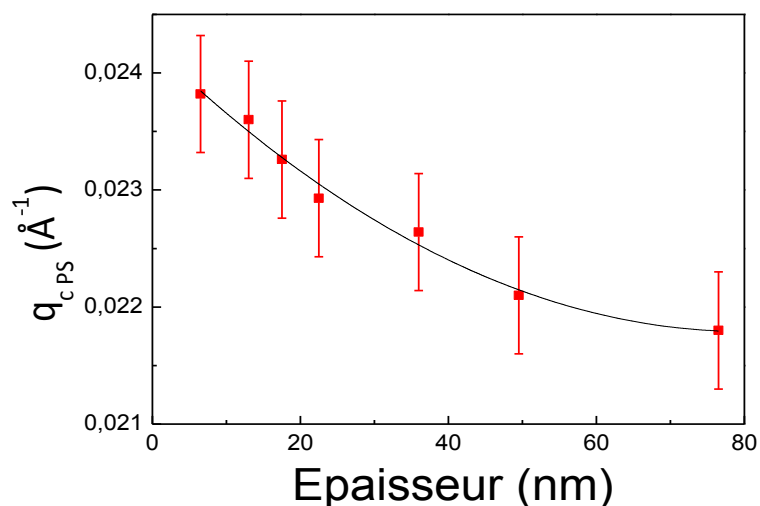


Figure III-11 : Evolution du q_c du film du PS en fonction de son épaisseur. Résultats obtenus par le programme « Reflect15 » après ajustement des courbes. Le trait continu est un guide pour les yeux.

Nous constatons que la densité du film diminue lorsque son épaisseur augmente. Cette observation est totalement en accord avec ce que nous venons de voir précédemment pour les films épais ($>36\text{nm}$) dont nous pouvons observer l'évolution du q_c directement sur les courbes de réflectométrie sans aucun calcul. Nous présentons à la figure III-12 les résultats obtenus par ces deux méthodes.

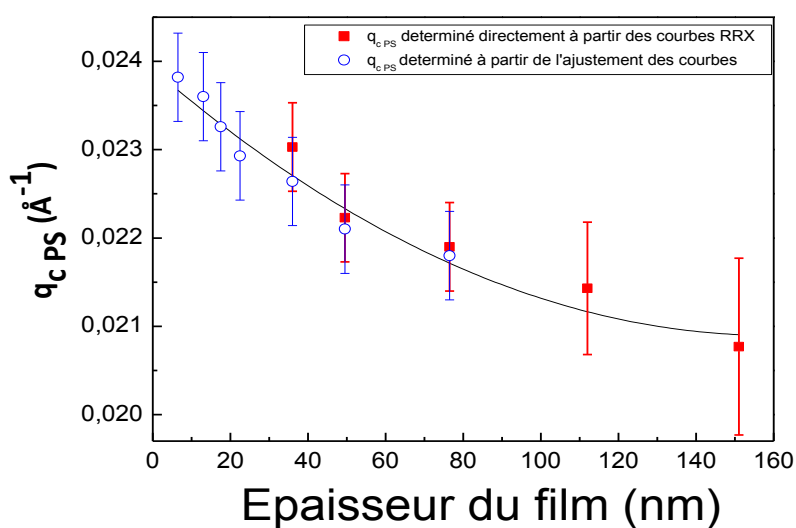


Figure III-12 : Evolution du q_c du film en fonction de l'épaisseur. Le trait continu est un guide pour les yeux

A partir de l'évolution du q_c du film, nous pouvons tracer l'évolution des densités électronique et volumique du film (figure III-13) :

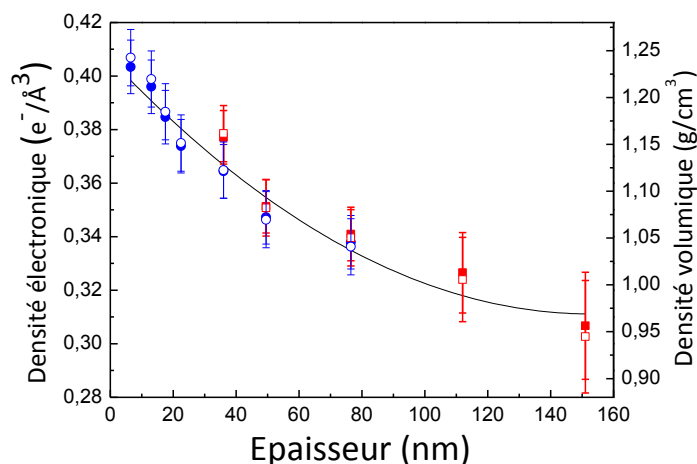


Figure III-13 : Evolution de la densité électronique (symboles pleins) et de la densité volumique (symboles ouverts) des films en fonction de l'épaisseur. (symboles rouges) valeurs à partir des courbes RRX. (symboles bleus) valeurs à partir du calcul. Le trait noir continu est guide pour les yeux.

La première conclusion que nous pouvons tirer de ces résultats est que la densité des films minces augmente lorsque l'épaisseur des films diminue.

Pour confirmer le phénomène observé par RRX, nous avons complété ce travail par une étude ellipsométrique multi longueur d'onde avec comme objectif l'étude de l'évolution de l'indice en fonction de l'épaisseur initiale du film.

III-2-2 Détermination de l'épaisseur et l'indice de réfraction des films minces de PS par ellipsométrie

Nous avons effectué la mesure d'épaisseur et d'indice pour chaque film à trois angles d'incidence (65°, 70° et 75°). Pour déterminer l'épaisseur finale et l'indice $n(\lambda)$ du film, nous avons procédé par affinement simultané des résultats (analyse « multi fit ») aux trois angles.

Cela nous permet de moyenniser les valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de chaque film sur les trois mesures.

L'ajustement des courbes expérimentales est réalisé via le programme « multi fit » du programme DeltaPsi2 de HORIBA. Pour cela nous devons choisir un modèle de calcul approprié pour l'indice de réfraction de notre film et par suite pour notre polymère. Sachant qu'il y a une corrélation entre l'épaisseur e et l'indice de réfraction $n(\lambda)$, il est très important de partir d'un modèle qui nous donne une bonne allure (correcte) de la variation de l'indice en fonction de la longueur d'onde pour le polymère à étudié. Nous avons choisi le modèle de « Sellmeier Transparent » comme couramment utilisé dans la littérature sur le PS volumique [9]. En effet, la variation de l'indice s'écrit pour ce modèle comme suit :

$$n^2(\lambda) = A + B \frac{\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]} \quad \text{et} \quad k(\lambda) = 0 \quad (\text{pas d'absorption}) \quad (Eq. III-5)$$

où $A=1$, $B=1.44$ et $\lambda_0=142$ nm (pour un PS massique).

Nous pouvons donc représenter la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour ce modèle (figure III-14)

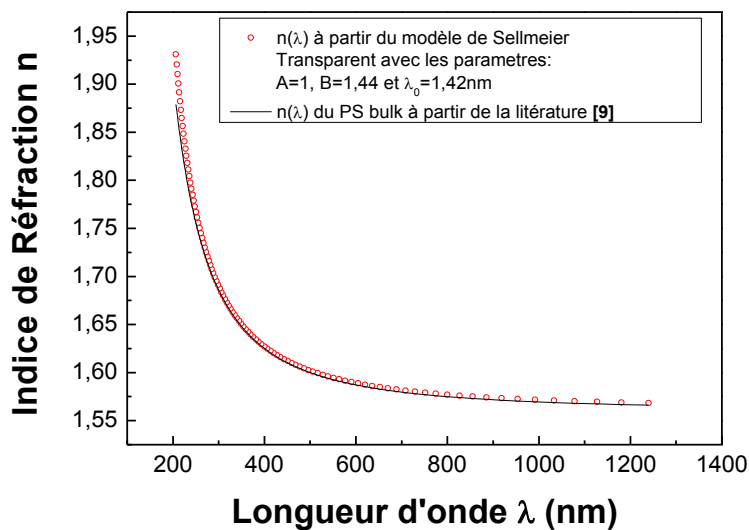


Figure III-14 : Cercle rouge : variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour un PS massique suivant le modèle de Sellmeier Transparent. Trait continu : $n(\lambda)$ pour un PS bulk [9]

Nous venons de montrer pour les films minces d'épaisseur nanométrique (de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres d'épaisseur), que la densité électronique varie en fonction de l'épaisseur. On peut donc s'attendre ce que l'indice du film change également en fonction de son épaisseur. De ce fait, les trois paramètres A, B et λ_0 ne peuvent pas rester tous constants. Il faut bien prendre cela en considération lors des affinements pour la détermination de e et n(λ). Le choix différents paramètres à ajuster ainsi et les valeurs initiales de départ sont argumentés dans l'annexe 2.

A partir des différents résultats d'ajustement détaillés dans l'annexe 2, nous avons choisi de fixer le paramètre A à 1. Nous obtenons le tableau des résultats suivant (tableau III-4) :

Echantillons Traités HF	Angles du multi-fits (°)			Epaisseur (Å)		Indice de réfraction						χ^2
						n (λ)			Paramètres de l'équation de Sellmeier			
	65	70	75	SiO ₂	PS	400 nm	605 nm	800 nm	A (fixe)	B	λ ₀ (nm)	
Sol 1.5 g/L	X	X	X	--	61	1.803	1.792	1.789	1	2.1827	70.41	0.191
Sol 3 g/L	X	X	X	--	122	1.696	1.664	1.654	1	1.6948	124.22	0.127
Sol 4 g/L	X	X	X	--	170	1.672	1.636	1.624	1	1.5924	134.58	0.198
Sol 5 g/L	X	X	X	--	218	1.655	1.619	1.608	1	1.5414	135.38	0.302
Sol 7.5 g/L	X	X	X	--	355	1.661	1.624	1.613	1	1.5557	135.70	0.353
Sol 10 g/L	X	X	X	--	483	1.645	1.606	1.594	1	1.4931	141.27	1.233
Sol 15 g/L	X	X	X	--	767	1.628	1.583	1.569	1	1.4089	152.78	1.743
Sol 20 g/L	X	X	X	--	1106	1.631	1.588	1.575	1	1.4296	148.66	1.317
Sol 25 g/L	X	X	X	--	1490	1.635	1.592	1.579	1	1.4437	147.98	1.286

Tableau III-4 : Epaisseur et indice de réfraction des films de PS sur substrat traité HF. Les valeurs des deux paramètres B et λ_0 qui donnent l'indice de réfraction à partir du modèle de Sellmeier Transparent sont détaillées. Le paramètre A est fixé à sa valeur initiale $A=1$

Les épaisseurs des films en fonction de la concentration du PS dans la solution sont reportées à la figure III-15 et l'évolution de l'indice de réfraction à trois longueurs d'onde différentes à la figure III-16.

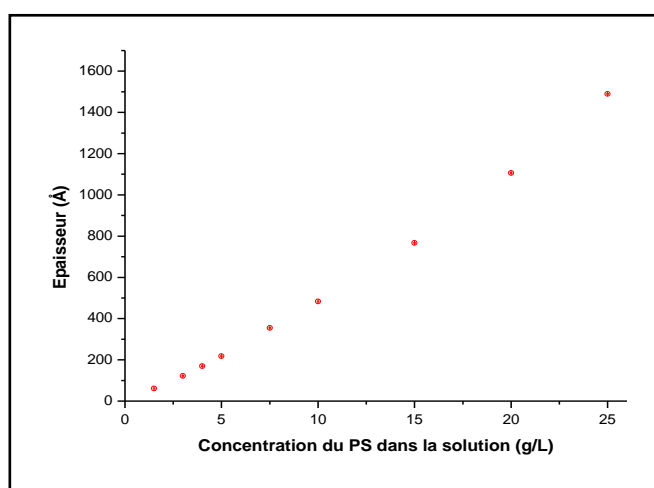


Figure III-15: Epaisseurs mesurées des films en fonction de la concentration du PS dans la solution

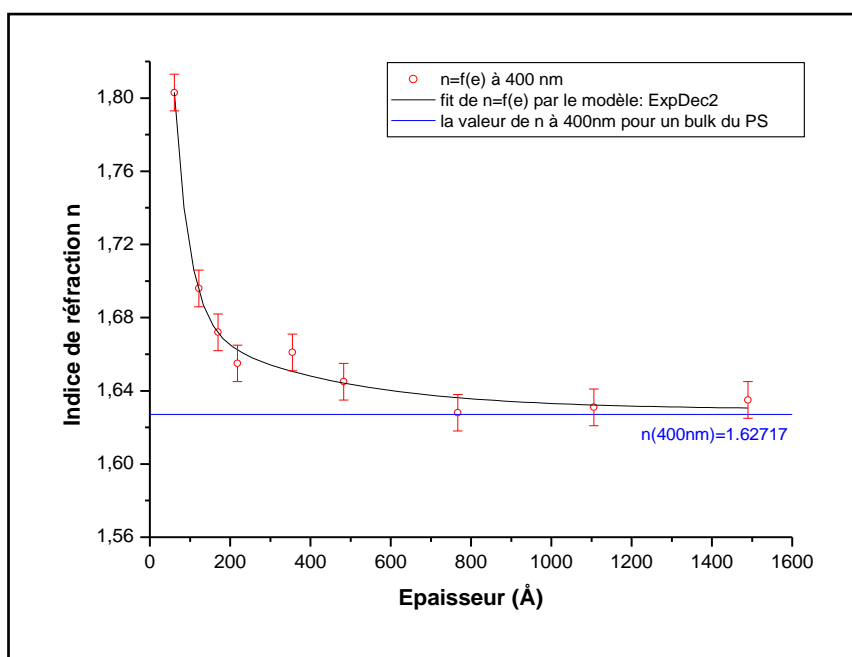


Figure III-16a

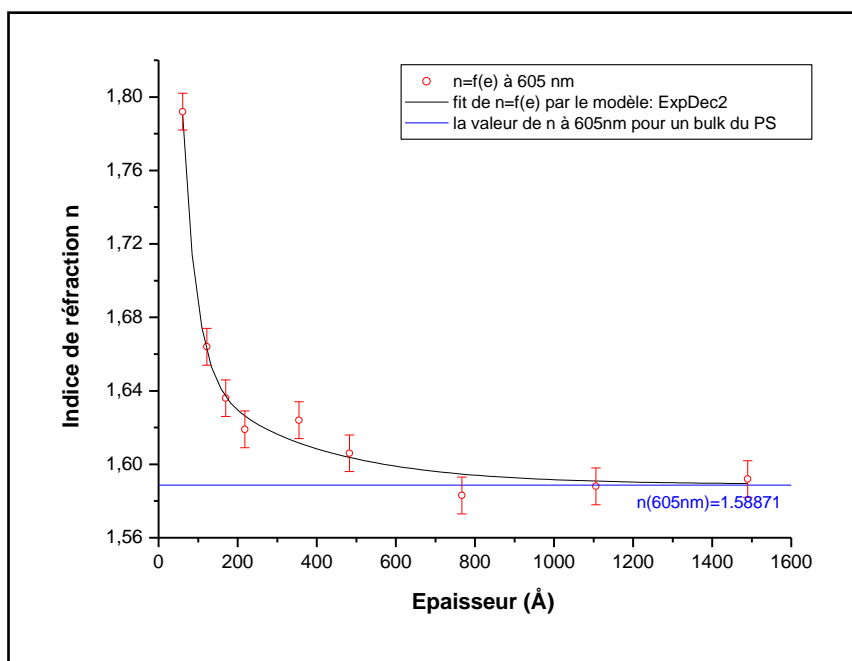


Figure III-16b

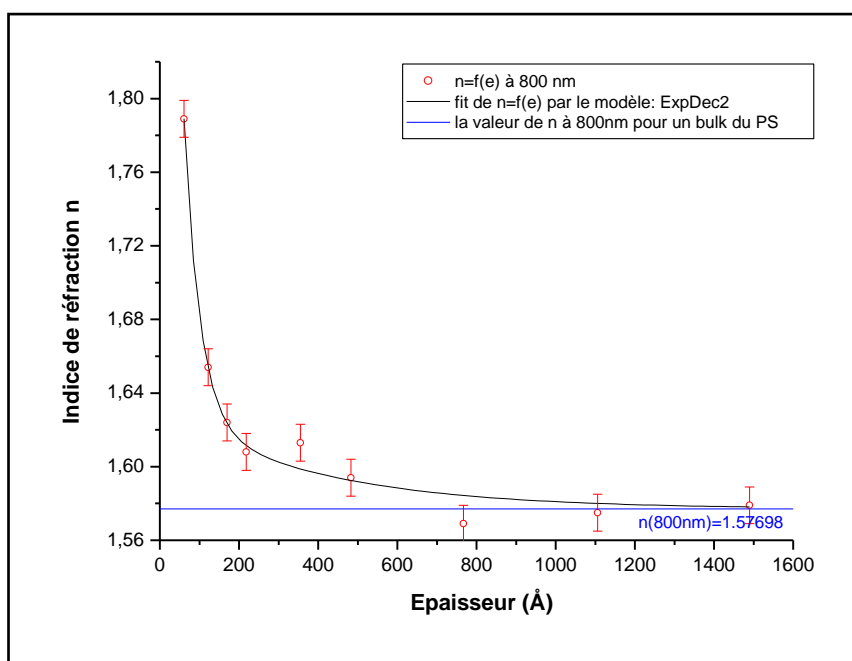


Figure III-16c

Figure III-16 : Evolution de n en fonction de l'épaisseur du film à différentes longueurs d'onde : (a) à 400nm, (b) à 605nm, (c) à 800nm. Trait noir : guide pour les yeux. Trait bleu : la valeur du bulk.

Nous remarquons que pour une longueur d'onde donnée, l'indice de réfraction est plus élevé quand le film est plus mince. Sa valeur décroît donc lorsque l'épaisseur du film augmente jusqu'à une valeur minimale qui est la valeur de l'indice de réfraction du PS en volume à la longueur d'onde donnée (figure III-16a, b et c). Cette évolution de l'indice va dans le même sens que l'évolution de la densité dans les films retrouvée dans la première partie de ce chapitre. Par suite, nous tentons dans la partie suivante de comparer les résultats des mesures obtenues par les deux techniques de caractérisation. Nous allons aussi essayer de trouver une relation liant l'indice de réfraction d'un film mesuré par ellipsométrie à la densité électronique du même film mesuré par RRX.

III-2-3 Comparaison des résultats obtenus par Ellipsométrie et RRX et relation entre l'indice de réfraction d'un film et sa densité électronique

Nous présentons dans cette partie une comparaison entre les résultats obtenus par les deux techniques. Nous commençons par une comparaison des épaisseurs mesurées puis nous passons à la comparaison entre l'évolution de la densité et de l'indice dans les mêmes films en établissant une relation entre ces deux paramètres. Nous montrons qu'à partir de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie, nous pouvons remonter jusqu'à la densité électronique du film mesurée par RRX.

III-2-3-a Comparaison des épaisseurs mesurées

A l'issue des deux mesures d'épaisseurs par ellipso et par RRX sur les mêmes films, nous avons obtenu le tableau récapitulatif suivant (tableau III-5) :

Film (C_{PS})	Epaisseur par Ellipso (Å)	Epaisseur par RRX (Å)
Film1 (1.5g/L)	61±2	61±2
Film2 (3g/L)	122±2	124±2
Film3 (4g/L)	170±2	168±2
Film4 (5g/L)	218±2	223±2
Film5 (7.5g/L)	355±2	361±2
Film6 (10g/L)	483±2	494±2
Film7 (15g/L)	767±2	771±2
Film8 (20g/L)	1106±2	1118±2
Film9 (25g/L)	1490±2	1515±2

Tableau III-5: Tableau récapitulatif des épaisseurs des films obtenues par ellipso et par RRX

Nous représentons sur la même figure les deux évolutions des épaisseurs en fonction des concentrations en PS de chaque film (figure III-17) :

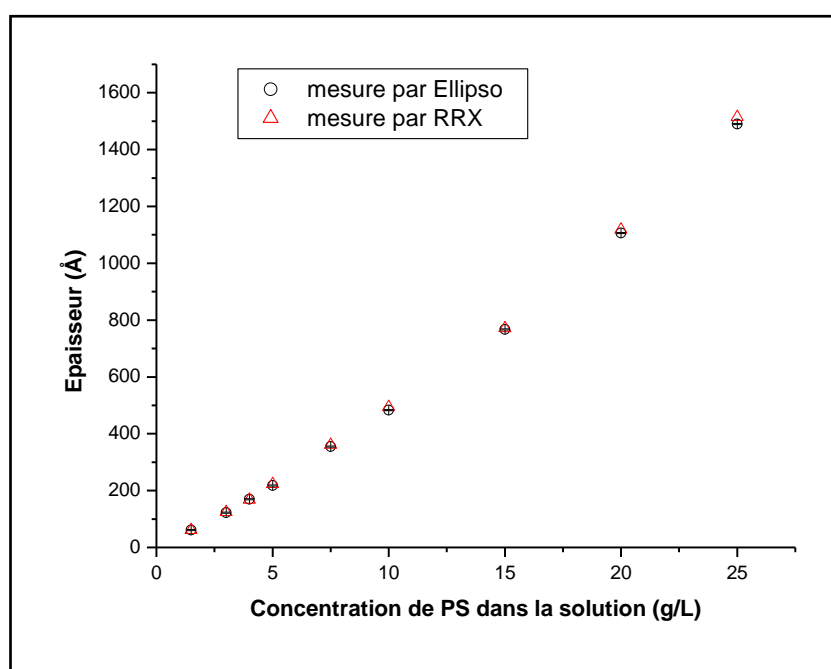


Figure III-17 : Comparaison des épaisseurs des films mesurés par ellipsométrie et RRX

Une des premières conclusions à tirer ici est que nous pouvons accorder une certaine confiance quant aux valeurs des indices obtenues par ellipsométrie. En effet, puisque dans cette technique, les mesures des épaisseurs et des indices de réfraction sont corrélées et que

les épaisseurs mesurées en ellipsométrie sont comparables à celles trouvées par RRX, il est légitime de penser que l'erreur sur les valeurs des indices doit être faible.

Nous allons maintenant établir une relation entre l'indice de réfraction optique mesuré par ellipsométrie et la densité électronique trouvée par RRX.

III-2-3-b Relation entre l'indice de réfraction mesuré par Ellipso et la densité du même film mesuré par RRX

Rappelons que dans le chapitre II, nous vu à partir du modèle de l'oscillateur de Lorentz que l'indice de réfraction optique peut s'écrire sous la forme suivante :

$$n^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\epsilon_0\omega_0^2} \frac{\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]} \quad (\text{Eq. III-6})$$

Ce résultat est à la base du modèle de Sellmeier que nous utilisons dans nos ajustements qui suppose que le carré de l'indice s'écrit, comme nous l'avons déjà montré (Eq. III-5), sous la forme:

$$n^2 = A + B \frac{\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]} \quad (\text{Eq. III-5})$$

En fixant $A=1$ dans nos paramètres de fit, nous pouvons écrire par identification entre les équations III-5 et III-6 que

$$B = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0\omega_0^2} \text{ ou encore } B = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \frac{\lambda_0^2}{(2\pi c)^2} \quad (\text{Eq. III-7})$$

En introduisant le rayon classique de l'électron $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$, le paramètre B devient :

$$B = \frac{Nr_e\lambda_0^2}{\pi} \quad (\text{Eq. III-8})$$

Si l'on s'intéresse maintenant aux mesures de RRX, nous savons que

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho_{elec}}{2\pi} = \frac{r_e \lambda^2 N}{2\pi} \quad (Eq. III-9)$$

Il s'ensuit que pour un modèle utilisant un seul type d'oscillateur on peut écrire que

$$\frac{B}{\delta} = \frac{2\lambda_0^2}{\lambda^2} \quad (Eq. III-10)$$

d'où

$$B = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} 2\delta = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \theta_c^2 \quad (Eq. III-11)$$

Aux petits angles, nous pouvons écrire le vecteur d'onde critique comme suit

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \theta_c \quad (Eq. III-12)$$

Nous aurons donc

$$B = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \theta_c^2 = \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \frac{\lambda^2 q_c^2}{16\pi^2} = \frac{\lambda_0^2 q_c^2}{16\pi^2} \quad (Eq. III-13)$$

ou encore

$$q_c = \frac{4\pi\sqrt{B}}{\lambda_0} \quad (Eq. III-14)$$

La densité électronique peut donc s'écrire sous la forme :

$$\rho_e = 711 q_c^2 = 711 \cdot \frac{16\pi^2 B}{\lambda_0^2} \quad (Eq. III-15)$$

Il faut bien noter que cette relation est basée sur un modèle à un seul type d'oscillateur justifié par une seule valeur de λ_0 . Pour les rayons X cela est tout à fait pertinent dans la mesure où la fréquence d'oscillation du champ est largement supérieure à celles des électrons. Pour la partie visible cela reste une approximation qui est physiquement valable si la fréquence est très inférieure aux ultra-violets.

Rappelons que dans notre calcul ($\Delta\psi_2$) nous avons seulement ajusté les valeurs des paramètres B et λ_0 pour chaque épaisseur et indice mesurés (tableau III-4). De ce fait, nous comparons dans le tableau III-6 les valeurs des densités électroniques obtenues par le calcul à partir de l'équation III-15 (ellipsométrie) à celles obtenues par la RRX.

Concentration du PS dans la solution	Épaisseur du film par Ellipso (Å)	Paramètres de l'équation de Sellmeier		Densité électronique($e^-/\text{\AA}^3$) à partir de la Relation (III-15) (à partir des valeurs ellipso)	Densité électronique($e^-/\text{\AA}^3$) à partir des profils de densité (à partir du Reflect15)	Densité électronique($e^-/\text{\AA}^3$) observée directement sur les courbes de RRX (à partir des mesures RRX)
		B	λ_0 (nm)			
Sol 1.5 g/L	61	2.1827	70.41	0.4758	0.40342	--
Sol 3 g/L	122	1.6948	124.22	0.1233	0.396	--
Sol 4 g/L	170	1.5924	134.58	0.0986	0.38467	--
Sol 5 g/L	218	1.5414	135.38	0.09452	0.37383	--
Sol 7.5 g/L	355	1.5257	136.70	0.09166	0.36444	0.3771
Sol 10 g/L	483	1.4931	141.27	0.08400	0.34726	0.35136
Sol 15 g/L	767	1.4489	147.78	0.07448	0.3379	0.341
Sol 20 g/L	1106	1.4296	148.66	0.07252	--	0.32652
Sol 25 g/L	1490	1.4437	147.98	0.07397	--	0.30672

Tableau III-6 : Tableau récapitulatif pour la comparaison entre les valeurs des densités obtenues à partir de l'équation III-15 et les valeurs ellipsométriques et celles obtenues par la RRX pour différentes épaisseurs des films

Les résultats situés dans les trois colonnes bleues (densités électroniques obtenues à partir de l'équation III-15 et des valeurs ellipsométriques et celles obtenues par la RRX (calcul et expérimental)) sont tracés en fonction de l'épaisseur du film (figure III-18) :

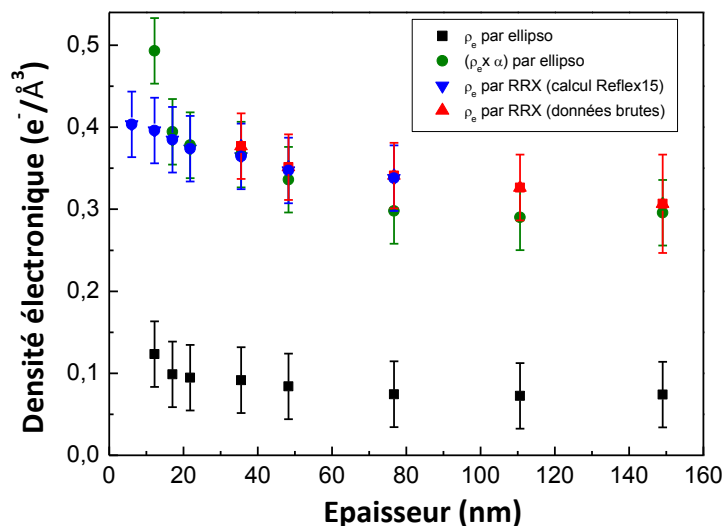


Figure III-18 : Densités électroniques des films de PS en fonction de son épaisseur. (Noir) densité calculée à partir de l'Eq. III-15 et des données ellipsométriques. (Vert) densité à partir des données ellipsométriques multipliée par un facteur $\alpha=4$. (Rouge) densité déterminée directement à partir des courbes expérimentales de RRX. (Bleu) densité calculée à partir du programme Reflex15 de RRX.

Nous remarquons que l'allure de la variation de la densité électronique calculée à partir de l'Eq. III-15 déduite des données ellipsométriques (en noir sur la figure III-18) est similaire à celle de la variation de la densité électronique observée directement sur courbes de RRX (en rouge sur la figure III-18). Sont reportées également sur ce graphe les résultats issus de l'ajustement des courbes par Reflect15 (en bleu).

Nous pouvons observer que les résultats obtenus par ellipsométrie sont homothétiques de ceux obtenus par RRX avec un rapport d'homothétie proche de 4. Après prise en considération de ce rapport, nous obtenons des nouvelles valeurs (en vert sur la figure III-18) très proches des valeurs des densités obtenues par RRX (en rouge et en bleu).

Une deuxième conclusion à tirer ici est que la valeur réelle de la densité électronique est alors :

$$\rho_{e\ PS} = \alpha \cdot \rho_e = \alpha \cdot 711 q_c^2 = \alpha \cdot 711 \cdot \frac{16\pi^2 B}{\lambda_0^2} \quad (Eq. III-16)$$

avec $\alpha = 4$. Donc, nous pouvons dire que le nombre d'électrons vus par la sonde de lumière visible (en ellipsométrie) ne représente que le quart des électrons présents dans le film. Généralement, pour une onde de lumière visible, nous travaillons à des faibles énergies (de l'ordre de l'eV). Une partie du nombre total des électrons présents dans le matériau interagissent avec l'onde. En revanche, les RX voient la totalité des électrons lors de l'interaction entre les RX et la matière (un film par exemple). En effet, en RRX, nous travaillons à des énergies beaucoup plus importantes que celles utilisées en ellipsométrie. Dans le cas des RX du laboratoire, l'énergie de travail est de l'ordre de 8 KeV, et elle peut atteindre 22 KeV dans le cas des RX des grands instruments aux synchrotrons, par exemple. Donc la totalité des électrons présents dans le matériau interagissent avec l'onde X. Dans les modèles utilisés pour modéliser l'indice optique ce rapport d'homothétie pourrait être associé à la force de l'oscillateur.

Le modèle de Sellmeier reste un modèle assez simpliste basé sur le modèle de l'électron élastiquement lié à l'atome (voir chapitre II). Dans ce modèle intervient la fréquence propre ω_0 de l'oscillateur. Pour les films minces de PS, nous sommes partis de la valeur $\lambda_0=142\text{nm}$ pour le polymère massif, puis nous avons laissé libre ce paramètre dans nos calculs. Nous avons déjà montré au début de cette partie que cette valeur nous donnait les bonnes valeurs de l'indice de réfraction du PS massif en fonction de la longueur d'onde trouvées dans la littérature. Cependant la question qui se pose ici est la suivante : que représente cette valeur et a-t-elle un sens physique ? Peut-on utiliser cette valeur de $\lambda_0=142\text{nm}$ où encore $\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0} = 13,27 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$ dans n'importe quel autre modèle ? La réponse est non, car l'environnement de l'électron est plus compliqué que celui d'un simple oscillateur qui le relie à l'atome. En effet, si les paramètres du modèle de Sellmeier A, B et ω_0 permettent de bien décrire l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde, intrinsèquement, ils n'ont pas de sens physique. Ce modèle est trop sommaire et il ne

prend pas en compte le champ local. Pour calculer la densité volumique du polymère correctement, il est préférable de passer par la relation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)} = \frac{\alpha \mathcal{N} \rho_v}{3M\epsilon_0} \quad (\text{Eq. III-17})$$

où \mathcal{N} est le nombre d'Avogadro, M est la masse molaire du PS et α la polarisabilité moyenne.

La polarisabilité s'écrit :

$$\alpha = \frac{(n^2-1)3M\epsilon_0}{(n^2+2)\mathcal{N}\rho_v} \quad (\text{Eq. III-18})$$

Connaissant l'indice de réfraction du PS massique (1.58985 à $\lambda=605\text{nm}$ [9]) et sa densité volumique (1.06 g/cm³ [10]), nous pouvons déduire facilement la valeur de la polarisabilité $\alpha=1,46 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^3$ à cette même longueur d'onde $\lambda=605\text{nm}$.

Nous pouvons maintenant déterminer la densité volumique des films à partir de l'équation III-17 et des valeurs des indices de réfractions à 605nm déterminés dans le tableau III-4. Le tableau suivant (tableau III-7) donne la densité volumique en fonction de l'indice de réfraction pour chaque film.

Epaisseur du film (nm)	Indice de réfraction à 605nm	Densité volumique (g/cm ³)
6,1	1,792	1,33238
12,2	1,664	1,1647
17,0	1,636	1,12567
21,8	1,619	1,10155
35,5	1,624	1,10868
48,3	1,606	1,08289
76,7	1,583	1,0494
110,6	1,588	1,05673

149,0	1,592	1,06258
-------	-------	---------

Tableau III-7 : densités volumiques des films déterminées à partir des indices de réfraction à 605nm et de la relation de Clausius-Mossotti

Nous traçons donc dans la figure suivante (figure III-19) cette évolution de la densité volumique calculée à partir des données ellipsométriques ainsi que celle de la densité volumique déterminée précédemment à partir des données de RRX.

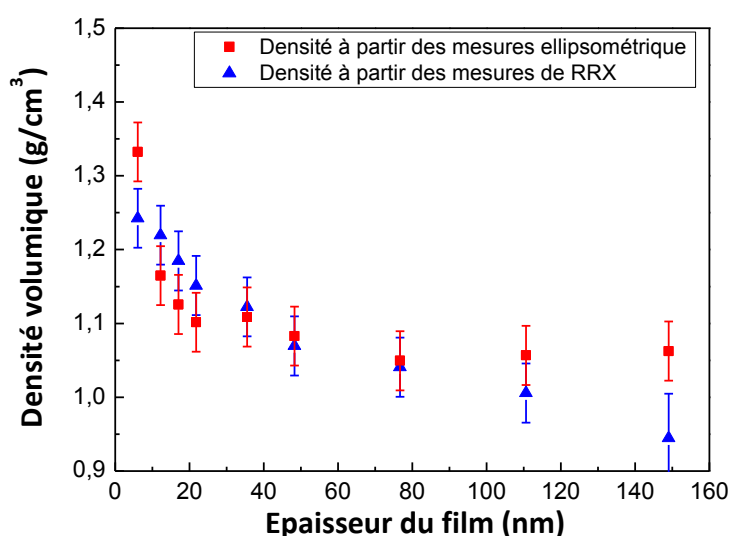


Figure III-19 : Evolution de la densité volumique en fonction de l'épaisseur du film

Nous observons une même tendance : l'augmentation de la densité volumique du film en diminuant son épaisseur.

En conclusion, nous avons montré dans cette première partie que les deux techniques conduisent à des résultats similaires quant à l'évolution à la fois de l'indice et de la densité des films.

Dans la partie suivante, nous allons nous intéresser à l'étude de l'évolution de la température de transition vitreuse dans les films minces de PS en fonction de l'épaisseur. Encore une fois, cette étude sera effectuée par les deux techniques utilisées précédemment.

III-3 Détermination de la T_g du film mince et étude de son évolution en fonction de l'épaisseur

Comme nous l'avons déjà mentionné au premier chapitre, l'effet du confinement sur l'évolution de la T_g dans les films minces a été étudié. Même si les interprétations sur cette évolution ne sont pas encore unanimes, la majorité des résultats confirme l'existence d'une diminution de la valeur de la transition vitreuse dans les films minces de PS. Keddie et al. [2] sont les premiers à mettre en évidence la diminution de la T_g en fonction de l'épaisseur initiale du film suivant la relation :

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[1 - \left(\frac{A}{h} \right)^\varepsilon \right] \quad (Eq. III-19)$$

A la suite des mesures faites sur l'indice et la densité électronique des films ; nous avons voulu vérifier l'existence de cette évolution dans les films minces de PS étudiés précédemment. L'étude a été faite sur les mêmes films par les deux techniques précédentes.

III-3-1 Etude de l'évolution de la T_g dans les films minces de PS par ellipsométrie

La détermination de T_g dans les films minces a été étudiée par de nombreuses techniques. Toutefois l'une des techniques si ce n'est la technique la plus utilisée pour ce type de mesure est l'ellipsométrie. Les travaux de Keddie et al réalisés au début des années 90 font référence dans ce domaine [2].

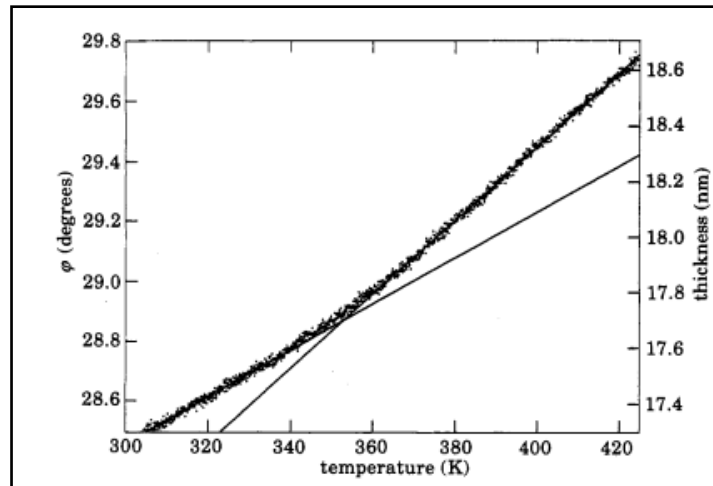


Figure III-20: Données obtenues à partir d'un scan ellipsométrique. L'échantillon ($M_w=2900K$), d'épaisseur initiale 17.3 nm donne une T_g de 353K. Une épaisseur approximative est donnée dans l'axe droit. Ce scan a été fait à partir d'une radiation qui a une longueur d'onde de 387.5 nm et avec un angle d'incidence de 80° .

La valeur de T_g est marquée par la variation de la pente d'une variable ellipsométrique Ψ mesurée en fonction de la température. On peut donc tracer deux droites (figure III-20), dont la projection de leur intersection sur l'axe des températures donne la valeur de la T_g .

Dans leurs mesures, Keddie et al. ont appliqué cette rampe de température en travaillant à une seule énergie. Pour notre part, nous avons opté pour des mesures à multi-énergies comme détaillé dans la référence [11,12]. En effet comme la variation des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ peut dépendre de l'énergie de mesure, cette dernière méthode (multi énergie) nous permet d'avoir une plus grande fiabilité sur la valeur de la T_g .

Nous avons appliqué lors de cette mesure une rampe en température allant de $25^\circ C$ à $145^\circ C$ en effectuant une mesure tous les $5^\circ C$. A chaque mesure, l'énergie est variée de 0.75 à 4.4eV par pas de 0.05eV. Pour chaque palier de température, nous avons maintenu le même temps de mesure en appliquant la méthode suivante (figure III-21) :

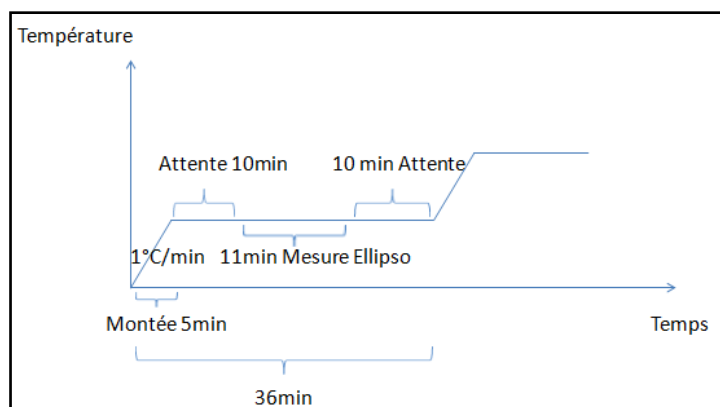


Figure III-21 : Schématisation des actions effectuées lors d'un pallié de température

Nous présentons à la figure III-22 les évolutions de Δ en fonction de la température obtenues pour le film de 7nm à différentes énergies de mesure. La valeur de la Tg s'obtient par l'intersection des 2 droites.

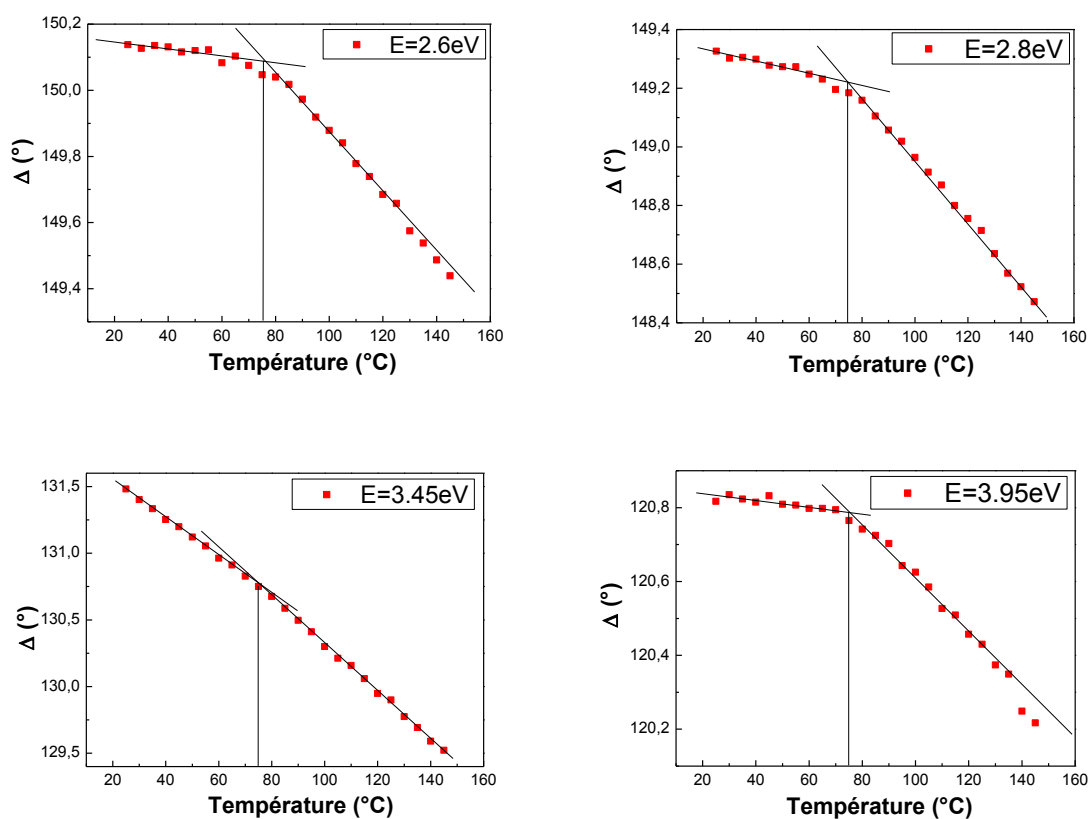


Figure III-22: variation de Δ (°) en fonction de la température (°C) pour le film d'épaisseur 7nm à 4 énergies différentes (2.6, 2.8, 3.45 et 3.95 eV)

Nous pouvons observer une rupture de pente (montrée par l'intersection des deux traits continus) plus ou moins prononcée en fonction de l'énergie de mesure. Nous pouvons voir donc le grand intérêt de travailler à multi-énergies pour que l'erreur sur la valeur de la T_g soit minime. La rupture de pente pour ce film et sur toutes les courbes (figure III-22) se produit vers 75°C en température. Cette valeur représente donc la T_g du film. Notons que la valeur de la T_g est déterminée ici à partir des données brutes (l'évolution de Δ en fonction de la température).

Nous avons ensuite déterminé la valeur de la T_g sur le même film en faisant la détermination de l'évolution de l'épaisseur du film à l'aide du modèle Sellmeier. La figure III-23 montre l'évolution de l'épaisseur du film 7nm en fonction de la température.

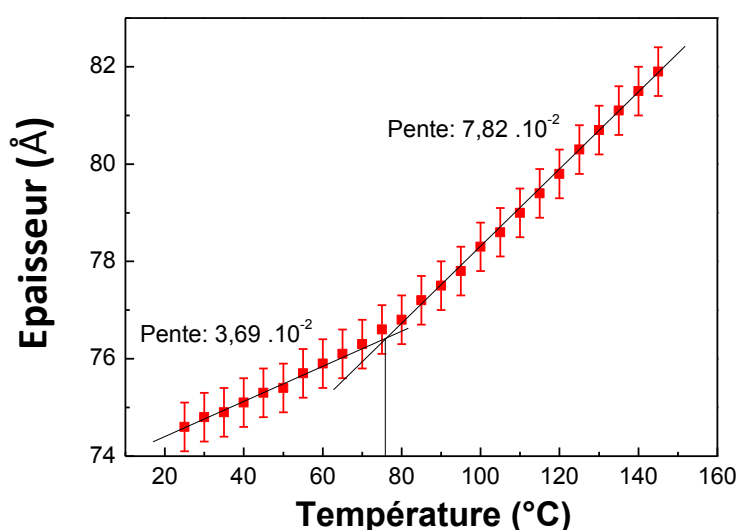


Figure III-23 : Evolution de l'épaisseur du film 7nm en fonction de la température.

Nous remarquons sur cette évolution, l'existence de deux pentes différentes. La première pente relativement faible ($3,69 \times 10^{-2} \text{ Å/°C}$) présente le coefficient de dilatation thermique dû au chauffage du film, cela se présente par une petite augmentation de l'épaisseur du film en augmentant la température. La deuxième pente, beaucoup plus grande ($7,52 \times 10^{-2} \text{ Å/°C}$), présente le coefficient de dilatation du film dans son état caoutchoutique après avoir dépassé la T_g . Dans cet état, l'épaisseur du film augmente plus fortement puisque les chaînes

sont plus libres de bouger. Le rapport entre ces deux pentes est pratiquement ~ 2 , ce qui signifie que le film se dilate deux fois plus après T_g qu'avant T_g lors du traitement thermique. La température à laquelle nous avons la rupture de pente n'est autre que la température de transition vitreuse $T_g=75^\circ\text{C}$.

Sachant que dans l'analyse des résultats ellipsométrique l'épaisseur du film est toujours corrélée à son indice de réfraction, nous avons aussi vérifié l'évolution de l'indice de réfraction du film en fonction de la température. Cela nous permettra de s'assurer de la fiabilité de l'évolution de l'épaisseur obtenue et donc de la valeur de la T_g déterminée par cette méthode. Dans la figure suivante (figure III-24), nous présentons l'évolution de l'indice de réfraction du film en fonction de la température.

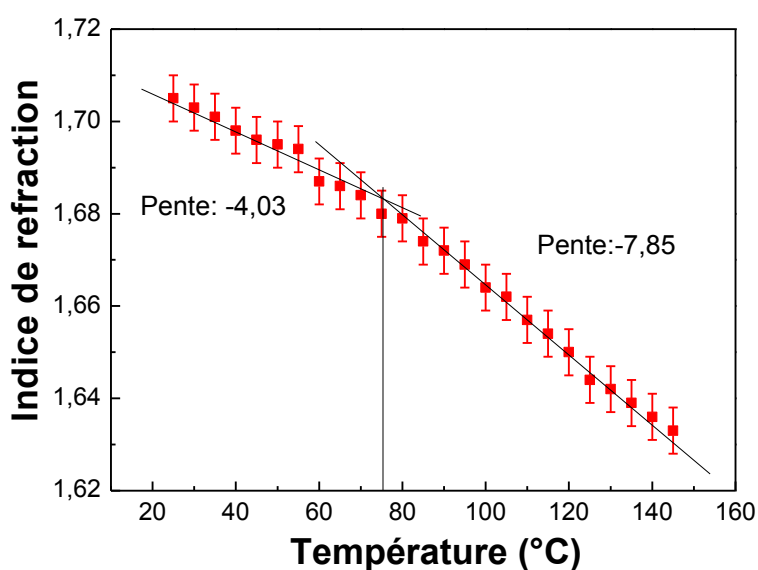


Figure III-24 : Evolution de l'indice de réfraction du film 7nm en fonction de la température

Nous pouvons tout d'abord commenter le sens de l'évolution de cet indice en fonction de la température. En effet, il est clair que l'indice diminue lorsque la température augmente d'après la figure III-24. Rappelons ici que la quantité de matière dans un matériau (dans notre

cas le film de PS) est conservée lors d'un traitement thermique. Cela veut dire que nous avons une conservation de la densité surfacique définie, à une température donnée par :

$$\rho_T = \rho_{el,T} e_T \quad (Eq. III-20)$$

où $\rho_{el,T}$ est la densité électronique du film et e_T son épaisseur à la température T. Nous pouvons donc écrire à deux températures différentes du traitement thermique que :

$$\rho_{el,T1} e_{T1} = \rho_{el,T2} e_{T2} \quad (Eq. III-21)$$

Cette dernière équation montre que lors du chauffage, pour toute augmentation de l'épaisseur du film de PS correspond une diminution dans la densité électronique du film. Or nous avons montré dans la 1^{ère} partie de ce chapitre la relation de proportionnalité entre l'indice de réfraction et la densité électronique. Par la suite, toute augmentation de l'épaisseur induit une diminution dans l'indice de réfraction du film. Cette proportionnalité entre la densité électronique et l'indice de réfraction est d'autant plus confirmée lorsque nous observons le rapport entre les deux pentes sur la figure (figure III-24). En effet, la première pente (-4,03) est relativement faible par rapport à la deuxième après Tg (-7,85). Le rapport entre ces pentes est encore une fois pratiquement égal à 2. Cette valeur est exactement la même entre les deux pentes de la figure III-23 présentant les coefficients de la dilatation thermique du film avant et après Tg. Ceci est une preuve claire que le coefficient α liant la densité électronique à l'indice de réfraction du film par $n = \alpha \cdot \rho_{el}$ est bien constant (conservé). Nous retrouvons une rupture de pente qui se présente à la même température Tg=75°C retrouvée précédemment.

La première conclusion à faire ici est que nous retrouvons la même valeur de Tg=75°C par analyse des données brutes ou par analyse de l'évolution de l'épaisseur ou de l'indice de réfraction en fonction de la température à l'aide du modèle.

Des analyses identiques faites pour les autres épaisseurs sont présentées à la figure III-25. Elle montre l'évolution de la valeur de la Tg en fonction de l'épaisseur initiale du film.

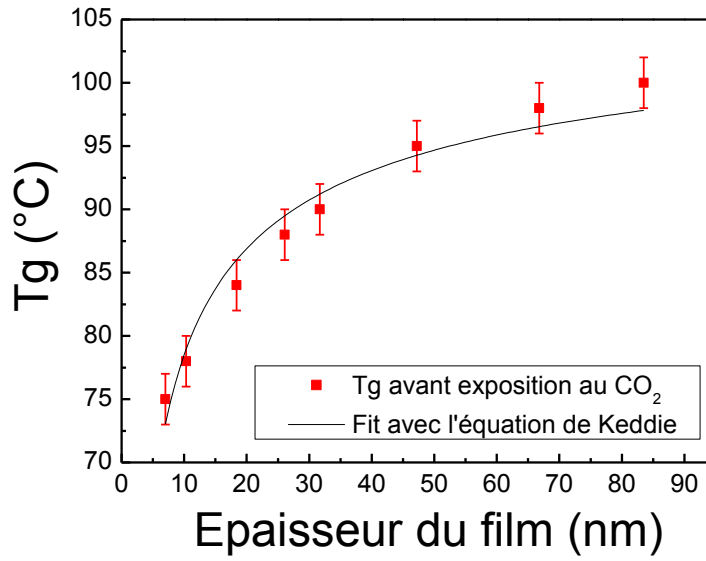


Figure III-25: Evolution de la T_g en fonction de l'épaisseur initial du film. Trait continue : fit par le modèle de Keddie

Comme le montre la figure précédente, nous confirmons clairement que les valeurs de la T_g pour les films d'épaisseurs $h \leq 70$ nm sont inférieures à celle du la T_g du PS massique (100°C). Plus précisément, nous montrons que la courbe de l'évolution de la T_g en fonction de l'épaisseur est bien ajustée avec l'équation de Keddie (Eq. III-19):

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[1 - \left(\frac{A}{h} \right)^\varepsilon \right] \quad (Eq. III-19)$$

où $T_g(h)$ est la température de transition vitreuse de l'échantillon massique, A est une longueur caractéristique, et ε est un exposant. Le meilleur ajustement a été obtenue pour $T_g(h) = 110$ °C, $A = 0,612 \pm 0,166$ et $\varepsilon = 0,447 \pm 0,037$.

Aussi il est important de noter que comme la mesure de la T_g est influencée par la préparation des échantillons et les conditions expérimentales utilisées, tous nos échantillons dans toute cette gamme d'épaisseur ont été préparés dans les mêmes conditions et aucun changement significatif entre deux mesures consécutives n'a été remarqué.

Dans la partie suivante, nous allons mesurer l'évolution de la Tg dans les mêmes films mais avec la deuxième technique : la RRX.

III-3-2 Etude de l'évolution de la Tg des films minces de PS par RRX

Comme la Tg des films minces dépend fortement de l'historique du film (préparation, recuit, temps d'exposition en température, ...), nous avons essayé de reproduire la même rampe en température que celle utilisée en ellipsométrie. La rampe en température est donc effectuée de 25°C à 145°C en effectuant une mesure chaque 5°C. A chaque palier de température, nous avons maintenu le même temps de mesure que celui en ellipsométrie en appliquant ce qui suit (figure III-26) :

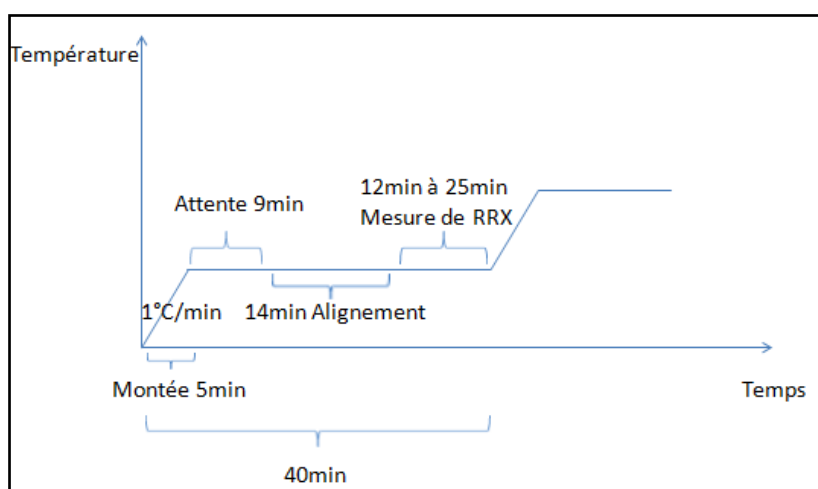


Figure III-26 : Schématisation des actions effectuées lors d'un palier de température

La figure III-27 illustre l'évolution de l'épaisseur en fonction de la température pour quelques films.

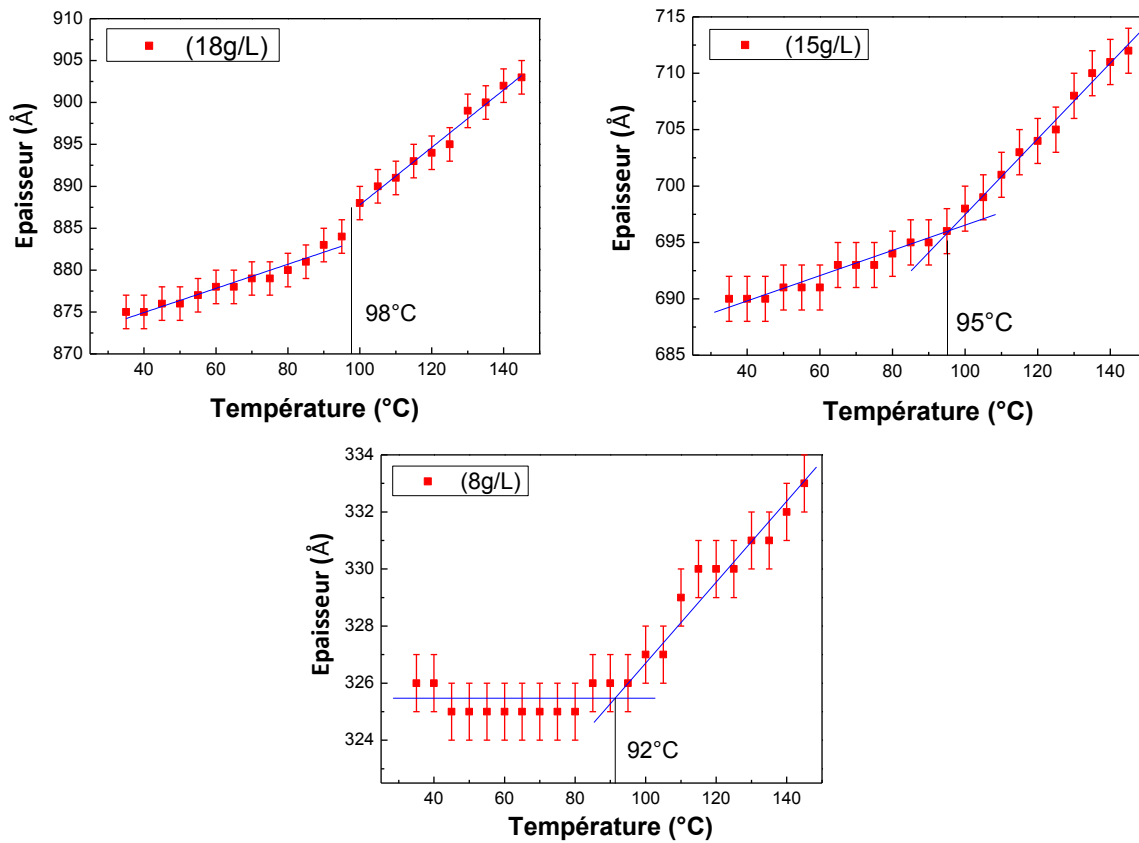


Figure III-27 : Evolution de l'épaisseur obtenue par RRX en fonction de la température de 3 films de PS d'épaisseurs différentes

Comme pour l'évolution de l'épaisseur en ellipsométrie, la T_g ici est obtenue par la rupture de pente de l'évolution. Les deux pentes présentes sur chaque figure sont les coefficients de dilatation thermique du film avant et après T_g respectivement. Nous pouvons donc tracer l'évolution de la T_g mesurée par RRX en fonction de l'épaisseur initiale du film (figure III-28).

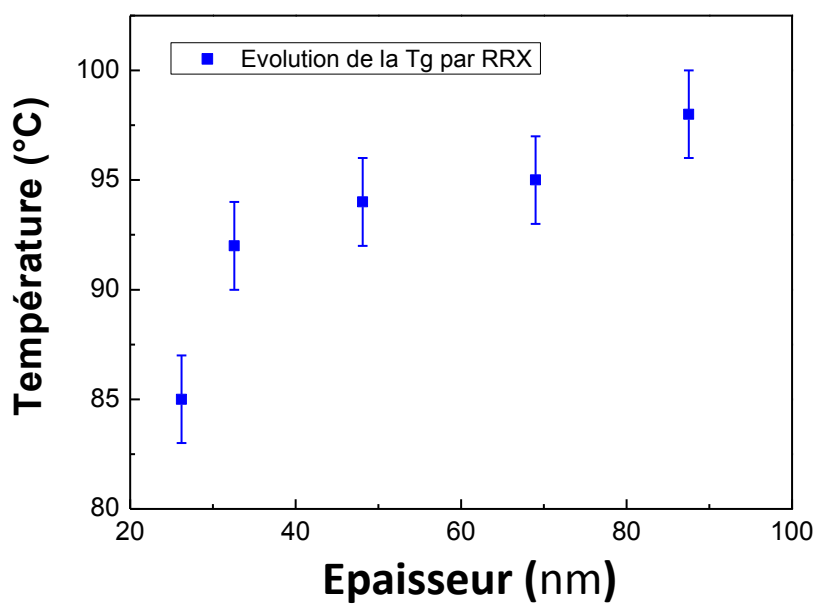


Figure III-28: Evolution de la T_g en fonction de l'épaisseur initiale du film mesurée par RRX

Nous pouvons remarquer que la T_g des films d'épaisseur inférieure à 70nm est plus faible que celle du PS massique (100-110°C). Nous retrouvons donc les mêmes résultats déjà trouvés par ellipsométrie. La figure suivante (figure III-29) regroupe les résultats retrouvés par ces deux techniques.

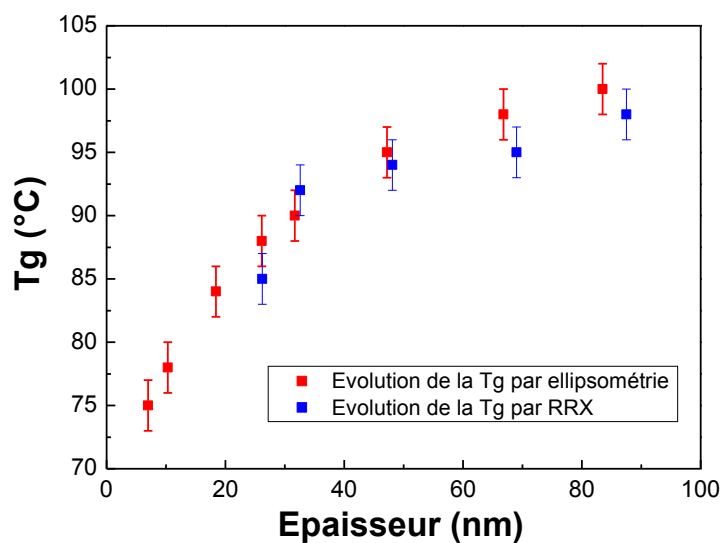


Figure III-29 : Evolution de la T_g en fonction de l'épaisseur initiale du film mesurée par ellipsométrie et par RRX

III-4 Corrélation des résultats et discussions

Essayons à l'issu de ce chapitre de corréler les deux résultats principaux obtenus dans cette partie, à savoir, l'augmentation de la densité des films minces accompagnée d'une diminution de la Tg dans les mêmes films lors de la diminution de l'épaisseur (figure III-30).

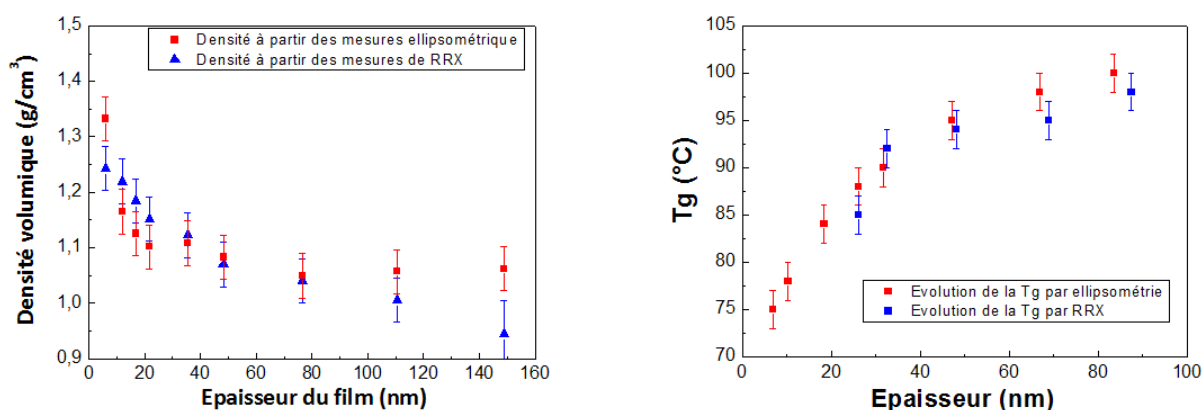


Figure III-30 : Corrélation des résultats obtenus : une diminution de la Tg accompagnée d'une augmentation de la densité dans les films minces pour des épaisseurs inférieures à 70nm.

Ce résultat peut paraître à première vue assez surprenant. En effet, la plupart des travaux antérieurs croisés dans la littérature montrent une diminution de cette Tg mais accompagnée plutôt d'une diminution de la Tg et non pas une augmentation [1-3]. Nous allons, donc, essayer de donner des éléments de réponse pour interpréter ce résultat tout en nous appuyions sur la littérature.

Pour ce faire, nous traçons dans la figure suivante (III-31), l'évolution en température de la dilatation thermique relative de deux films de PS : un film mince de 26nm et un film assez épais de 83nm.

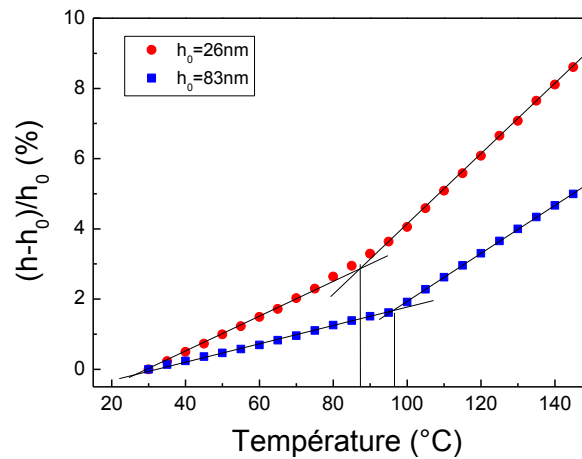


Figure III-31 : Dilation thermique en fonction de la température pour deux films de PS.

Il est clair sur cette figure (figure III-31) que les deux films présentent chacun deux coefficients de dilatation thermique. La rupture de pente entre les deux coefficients présente en température la valeur de la T_g comme nous l'avons déjà expliqué précédemment. Nous pouvons remarquer que la valeur de la T_g pour le film mince est plus petite que celle pour le film épais en accord avec nos résultats sur la diminution de la T_g mais aussi avec les précédents résultats de Keddie [1]. Nous constatons de même que les coefficients de dilatation thermique du film le plus mince sont plus grands que ceux du film épais, et ce avant et après T_g . Ce dernier constat est en parfait accord avec les résultats de Reiter [3] qui a le changement maximum normalisé de l'épaisseur du film lors d'un traitement thermique en fonction de l'épaisseur initiale (figure III-32).

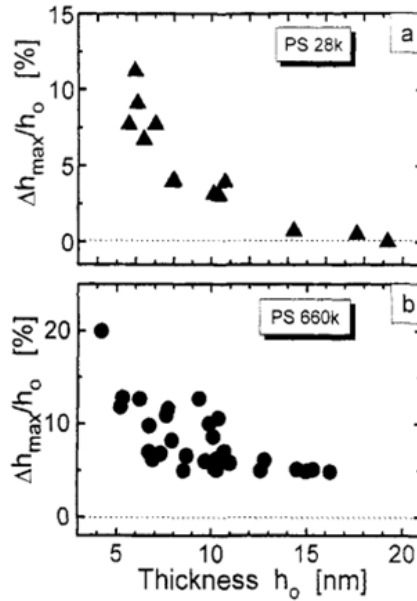


Figure III-32 : Changement maximum de l'épaisseur du film (normalisé par l'épaisseur initiale) en fonction de l'épaisseur initiale lors d'un traitement thermique pour du (a) PS 28K et (b) PS 660K

Associée à cette évolution d'épaisseur en fonction de la température (figure III-31), nous avons une évolution de l'indice de réfraction comme montré précédemment dans ce chapitre. Et, à partir de la relation de Clausius-Mosotti (Eq. III-17), nous pouvons déterminer l'évolution de la densité des deux films en fonction de la température. La figure suivante présente cette évolution (figure III-33) :

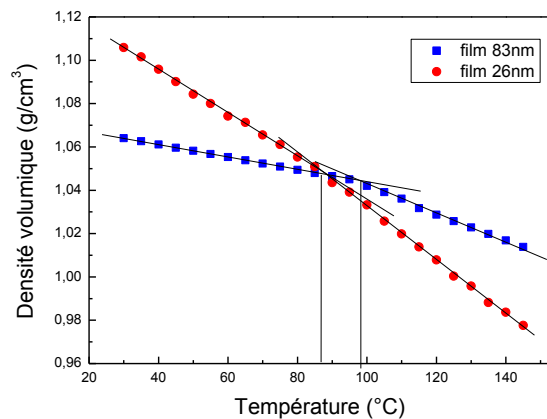


Figure III-33 : Evolution de la densité en fonction de la température pour deux films de PS

Il est clair sur cette figure que la densité du film mince est beaucoup plus grande que celle du film épais à température ambiante. Lors du chauffage, la densité du film d'épaisseur

26nm diminue plus rapidement que celle du film de 83nm d'épaisseur, pour atteindre une densité critique plus tôt en température. Cette densité critique est un signe du passage de la T_g puisque nous avons une rupture de pente, et la densité diminue plus rapidement après passage de cette T_g . Ce même constat se produit pour le film le plus épais en atteignant la même densité critique mais à une température plus grande (T_g).

Sachant que le produit « $\rho.e$ » (Densité x Epaisseur) doit être conservé lors d'un traitement thermique car on n'ajoute ni enlève de la matière, il convient de vérifier ce produit dans le cas de nos deux films avant toute interprétation. La figure suivante (figure III-34) nous montre l'évolution de ce produit en fonction de la température pour les deux films étudiés :

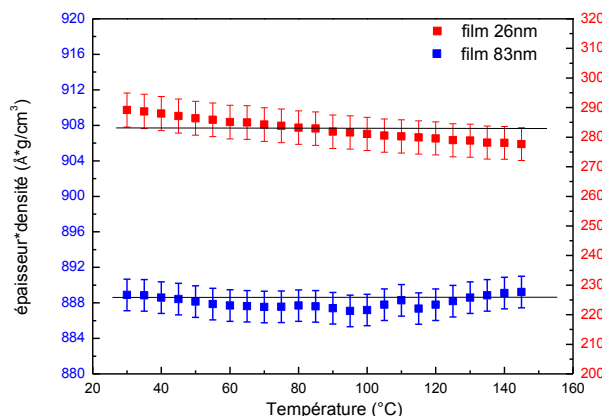


Figure III-34 : Evolution du produit « $\rho.e$ » en fonction de la température pour les deux films de PS

Nous constatons à partir de la figure précédente (figure III-34) que la quantité « $\rho.e$ » est bien conservée (avec des erreurs inférieures à 3%). Nous pouvons, donc, faire confiance aux évolutions d'épaisseur et de densité obtenues. Essayons maintenant de corréler les résultats de ces deux évolutions. Pour ce faire, nous illustrons dans la figure suivante (figure III-35) l'évolution de l'épaisseur des deux films en fonction de la température. Nous illustrons aussi l'évolution de la densité en termes d'évolution de la taille volume libre dans les films lors d'un traitement thermique.

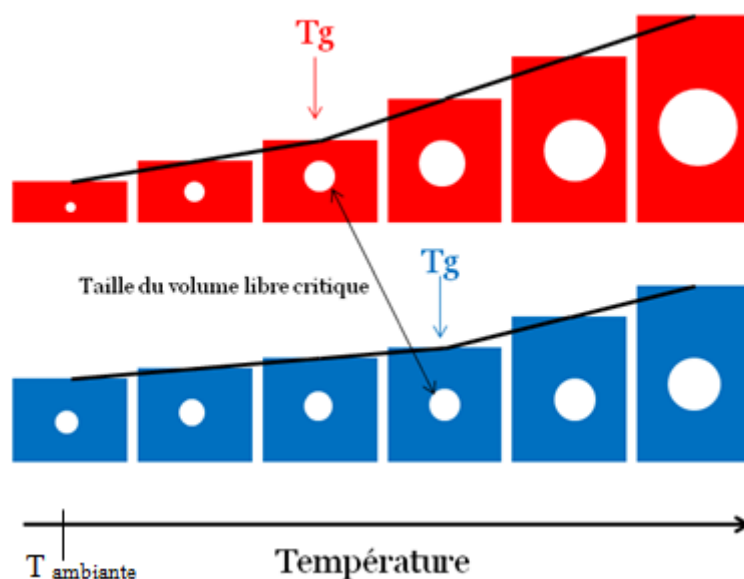


Figure III-35 : Illustration de l'évolution de l'épaisseur et de la taille du volume libre en fonction de la température pour deux films de PS. Le film rouge d'épaisseur initiale de 26nm et le film bleu d'épaisseur initiale 83nm.

Nous partons dans cette illustration d'une taille du volume libre plus petite pour le film mince de 26nm que celle du film épais à température ambiante. Ceci est dû au fait que la densité de ce film est supérieure à celle du film épais à cette température (figure III-33). Lors du chauffage, les deux films se dilatent avec un coefficient plus grand pour le film mince que celui pour le film épais comme montré dans la figure III-32. Le film le plus mince atteint une taille de volume libre critique à une température donnée. Dès qu'on dépasse cette dernière, le coefficient de dilatation thermique du film devienne plus grand. Nous avons donc une rupture de pente. Ceci n'est autre qu'un signe du passage de la T_g qui induit une plus grande liberté dans le mouvement des chaînes du polymère en passant de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. A cette même température (la T_g du film le plus mince), la taille du volume libre dans le film épais est encore plus petite que la taille critique. En augmentant encore la température, on atteint la même taille critique du volume libre dans ce film épais qui est signe du passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La valeur de la T_g de ce film est donc plus grande que celle du film mince. Dès le passage de la T_g pour ce film, le coefficient de

dilatation thermique augmente tout en restant plus petit que celui du film plus mince (après T_g).

Cette illustration est appuyée par les travaux de Ata et al. [6] qui ont mesuré l'évolution de la taille du volume libre en fonction de la température de deux films de PS : un film mince de 22nm et un film épais de 1200nm et ce par l'une des meilleurs techniques de la détermination du volume libre, à savoir, l'annihilation de positron (figure III-2) :

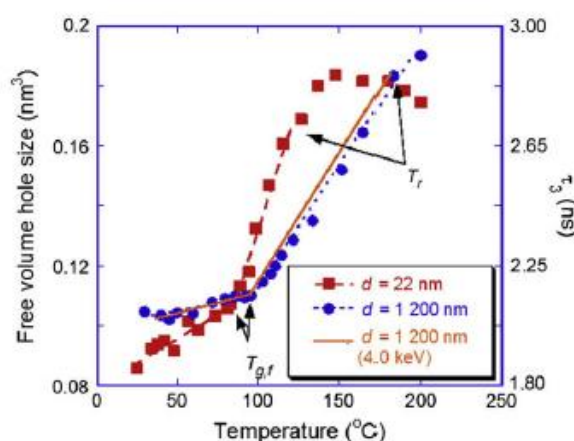


Figure III-2: Evolution du volume libre dans deux films minces de PS avec la température

III-5 Conclusion

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons caractérisé des films minces de PS par deux techniques : RRX pour déterminer l'épaisseur et la densité des films et ellipsométrie pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction des films. Nous avons pu observer par le biais de ces deux méthodes de mesure que la densité et l'indice de réfraction diminuent quand l'épaisseur initiale du film augmente. Nous avons ensuite établi une relation entre l'indice de réfraction et la densité du film, ce qui nous a permis de déterminer (ou prévoir) la densité du film à partir des données ellipsométriques (les paramètres B et λ_0 ainsi

que l'indice de réfraction) en utilisant le modèle de Sellmeier ainsi que la relation de Clausius-Mossotti.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur dans une gamme allant de 7 à 80nm. Cette évolution a été étudiée par ellipsométrie et RRX. Nous avons pu mettre en évidence la diminution de la T_g lorsqu'on diminue l'épaisseur des films de PS par ces deux techniques de mesure. Cette diminution suit parfaitement les équations de Keddie qui a été le premier à observer ce phénomène.

Enfin, nous avons essayé de corréler les deux résultats principaux de ce chapitre, à savoir l'augmentation de la densité des films et la diminution de la T_g en fonction de l'épaisseur initiale. Nous nous sommes appuyés sur les travaux récents par annihilation de positron trouvés dans la littérature pour montrer que ces deux phénomènes peuvent bien exister simultanément sur les mêmes films sans que cela ne soit absurde.

Après avoir étudié l'évolution de la densité et de la T_g dans les films minces dans les conditions atmosphérique, nous allons entamer dans les chapitres suivants les études de l'interaction de ces films minces de PS avec le CO_2 . Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude très originale du gonflement in-situ de films minces de PS sous pression de CO_2 par RRX.

Références

- [1] J. L. Keddie, R. A. L. Jones and R. A. Cory. **Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films**, *Europhysics Letters*, 27 (1), pp. 59-64 (1994).
- [2] Reiter G. **Mobility of polymers in films thinner than their unperturbed size**, *Europhysics Letters*, (1993), 23, 579.
- [3] Reiter G. **Dewetting as a probe of polymer mobility in thin films**, *Macromolecules* 1994, 27, 3046-3052.
- [4] Wallace W.E. ; Beck Tan N.C. ; Wu W.L. ; Satija S. **Mass density of polystyrene thin films measured by twin neutron reflectivity**, *Journal Of Chemical Physics*, (1998), 108, 3798.
- [5] Forrest, J. A. ; Dalnoki-Veress, K. ; Dutcher, J. R. ; **Brillouin light scattering studies of the mechanical properties of thin freely standing polystyrene films**, *Phys. Rev. E*. 58, (1998), 6109-6114.
- [6] S. Ata, M. Muramatsu, J. Takeda, T. Ohdaira, R. Suzuki, K. Ito, Y. Kobayashi, T. Ougizawa; **Free volume behavior in spincoated thin film of polystyrene by energy variable positron annihilation lifetime spectroscopy**, *Polymer* 50 (2009) 3343–3346
- [7] Yuan Li, Joseph Q. Pham, Keith P. Johnston, and Peter F. Green; **Contact Angle of Water on Polystyrene Thin Films: Effects of CO₂ Environment and Film Thickness**, *Langmuir* (2007) 23, 9785-9793
- [8] Gibaud, A., & Vignaud, G. (2009). **Specular Reflectivity from smooth and rough surfaces**. In *X-ray and Neutron Reflectivity* (pp. 85-131). Springer Berlin Heidelberg.
- [9] *Polymer hand book*.
- [10] Leslie Howard Sperling, **Introduction to Physical Polymer Science**, Hoboken, New Jersey, Wiley, 2006, 845.
- [11] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.F. Bardeau, Y. Grohens, **Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry**, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 6, (2011), 2031–2036.
- [12] A. El Ouakili, G. Vignaud, E. Balnois, J.F. Bardeau, Y. Grohens, **Glass transition temperatures of isotactic poly(methymethacrylate) thin films and individual chains probed by multi wavelength ellipsometry**, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 56, 13703 (2011).

Chapitre IV : Etude In-situ du gonflement de films minces de PS exposés à du CO₂ par réflectivité des rayons X

IV-1- Introduction	177
IV-2- Partie expérimentale : Présentation, résultats et discussions	179
IV-2-1- Matériaux utilisés et technique de mesure	179
IV-2-2- Résultats et discussions	181
<i>IV-2-2-a Influence de la pression de CO₂ sur l'analyse des données de RRX</i>	181
<i>IV-2-2-b Étude in situ de la pressurisation du CO₂ dans la cellule</i>	184
i- Evolution de l'épaisseur et la densité électronique des films de PS	184
ii- Evidence de l'existence de la pression de transition vitreuse P _g (h)	187
iii- Détermination de la densité électronique du CO ₂ dans le film	189
<i>IV-2-2-c Etude in situ de la dépressurisation du CO₂ de la cellule</i>	193
i- Dégonflement du film de PS et hystérésis entre le gonflement/dégonflement du film	193
ii- Evidence du stockage du CO ₂ dans le film et calcul de la quantité piégée	195
<i>IV-2-2-d Illustration de l'évolution du film lors de la pressurisation et de la dépressurisation du CO₂ dans la cellule</i>	198
IV-3 Conclusion	199
Références	201

IV-1 Introduction

L'utilisation des fluides supercritiques (Fsc), tels que le dioxyde de carbone (CO_2) a récemment émergé comme une alternative écologique efficace à l'utilisation de solvants organiques toxiques en chimie des polymères [1-4]. En effet, le CO_2 peut être considéré comme un solvant « propre » car il est non toxique, non inflammable et peut facilement être séparé et recyclé. En plus des avantages environnementaux, il présente des qualités en termes de traitement des matériaux grâce à sa faible tension de surface ainsi que sa capacité à gonfler, à plastifier et à dissoudre des composés. Le dioxyde de carbone a été utilisé à l'échelle industrielle dans de nombreux domaines. On peut en particulier citer la modification de la composition de films de polymères par extraction et imprégnation [5,6], la plastification [7], le moussage [8], le revêtement [6], le développement [9], le séchage et le décapage des films photorésistants en lithographie [1,10,11] ou la production de matériaux poreux, d'aérogels et de particules [12].

Au-dessus de sa température critique (T_c) et de sa pression critique (P_c) [1], le CO_2 ne se comporte pas comme un gaz ou un liquide habituel mais présente des propriétés hybrides typiques de ces deux états. Grâce à leur faible viscosité, les Fsc sont hautement compressibles et il est possible d'ajuster de façon isotherme leur densité, leur viscosité et leur constante diélectrique, simplement en augmentant ou en abaissant la pression. Du point de vue pratique, le CO_2 a des paramètres supercritiques plutôt modestes ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 73,8 \text{ bar}$) et l'état supercritique peut être atteint facilement. Pour la plupart des polymères, le dioxyde de carbone supercritique (CO_{2sc}) agit comme un bon solvant sous des pressions relativement élevées à l'état liquide ou supercritique [13]. Toutefois, en jouant sur la pression et la température, il est possible de dissoudre du CO_2 dans des films minces de polymères avec des effets remarquables. La littérature est très abondante concernant les effets du CO_{2sc} sur les

propriétés des films minces de polymère [14-28]. En particulier, de nombreux travaux se sont intéressés au gonflement des polymères sous pression de CO₂. Pour des films minces, un comportement anormal est observé dans certaines conditions lorsque le film est en contact avec du CO₂ supercritique. Pour les films ultraminces (d'épaisseur <100 nm), le pourcentage de gonflement passe par un maximum quand la pression et la température sont au voisinage du point critique. Sirard et al. [14] ont mis en évidence l'existence de ce maximum de gonflement dans les films minces de poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) déposés sur du silicium. Il a été observé par ellipsométrie spectrométrique in-situ. Les auteurs expliquent ce comportement par une séparation de phase en domaines riches en CO₂ et d'autres riches en PMMA dans le film. Un mécanisme de décomposition spinodale (formation de micro-bulles) pourrait expliquer ce phénomène à la faveur d'une augmentation de la compressibilité isotherme du CO₂. Au fait, cette dernière présente un maximum autour de la pression critique qui joue un rôle clé dans la stabilité de phase [29]. Koga et al. [21-26] ont utilisé la réflectivité de neutrons pour explorer quatre polymères différents exposés à du CO₂sc et ont mis en évidence les mêmes tendances inattendues pour les films ultraminces dont les épaisseurs sont inférieures à 10 Rg. Pour les films de polystyrène (PS) et de polybutadiène (PB) au-dessous de 100 nm, plus l'épaisseur initiale est faible, plus le gonflement maximal est grand. Contrairement aux travaux précédents, les auteurs expliquent ce gonflement anormal par une amélioration de la solubilité du dioxyde de carbone, en raison d'un changement de sa densité le long d'une ligne matérialisant la "crête des fluctuations de densité". Près du point critique, les fluctuations thermiques microscopiques des molécules de CO₂ deviennent fortement corrélées. Des domaines dynamiques de taille différente, conduisent à grande échelle à des fluctuations de densité cohérente [30]. Il a été suggéré que les isothermes de gonflement dépendent de la densité loin des conditions de crêtes, et dépendent des fluctuations de densité quand on s'approche de ces conditions (conditions de crête).

Dans ces expériences, les auteurs ne discutent pas les raisons physiques de ce gonflement exceptionnel des films ultraminces qui ne se présentent pas pour des systèmes massiques.

Dans ce chapitre, nous abordons la manière dont les films ultraminces de polystyrène se comportent quand ils sont exposés à des pressions de CO₂ à partir de 0 jusqu'à 80 bars à une température de 32°C (c'est à dire dans l'état supercritique). La réflectivité des rayons X (XRR) a été utilisée pour suivre l'évolution du gonflement du film et de sa densité électronique jusqu'à 65 bars. Au-dessus de cette valeur, l'impossibilité de mesurer les franges de Kiessig dans les courbes de RRX est expliquée. Ensuite, nous mettons en évidence la dépendance de la pression de transition vitreuse P_g (h) à l'épaisseur initiale du film. Enfin, nous démontrons par calcul de densité électronique, l'existence d'une quantité de CO₂ piégée à l'intérieur du film.

IV-2 Partie expérimentale : Présentation, résultats et discussions

IV-2-1 Matériaux utilisés et technique de mesure

Nous étudions le comportement de deux films ultraminces de polystyrène ayant comme épaisseur initiale 7 et 17 nm en fonction de la pression de CO₂. Nous avons déposé les films minces de polystyrène ($M_w = 136K$) par spin-coating à 2000 tours par minute pendant 60 secondes sur un substrat de silicium (100) traité HF. Les caractéristiques du PS utilisé ainsi que la technique de dépôt par spin-coating sont détaillées dans le chapitre II. Les concentrations du polymère en solution de toluène ont été ajustées pour obtenir l'épaisseur

requis du film. Le traitement chimique de la surface consiste à plonger le substrat dans un bain à ultrasons pendant 5 à 10 minutes afin d'éliminer les pollutions micrométriques et une grande partie des contaminants organiques. Nous avons, ensuite, appliqué le traitement HF en suivant le protocole décrit précédemment dans le chapitre II. Ce traitement a été effectué pour enlever la couche de silice native pour avoir une surface hydrophobe.

Les films minces ont été par la suite recuits à 160°C pendant 24 heures avant toute expérience. Cela nous a permis d'enlever partiellement des contraintes internes résultant de la procédure du spin-coating. Il a été démontré que pour le PS, aucun solvant résiduel ne peut être détecté dans des films minces après centrifugation [37]. Puis, nous avons placé le film dans une cellule à haute pression qui a été thermo régulée à 0,1°C près. La pression a été contrôlée automatiquement par l'intermédiaire d'un contrôleur de pression avec une précision de 0,1 bar. Plus de spécifications relatives à la cellule de pression sont données dans la référence [38]. Toutes les mesures effectuées sur les films de PS ont été réalisées à une température constante de 32°C.

Nous avons réalisé les expériences de RRX à la ligne de lumière ID10B de l'installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF, Grenoble, France) avec les rayons X monochromatiques d'énergie 22keV. Les rayons X de haute énergie sont nécessaires afin de minimiser l'absorption du faisceau passant à travers les deux fenêtres diamant de la cellule (d'épaisseur 2 x 0.5 mm) et à travers 35 mm de CO₂ dans les états gaz ou supercritique. Un soin extrême a été pris pour corriger l'effet de l'endommagement des films de PS par le faisceau X, et ce en translatant le film au cours des expériences. De même, nous avons tenu compte de l'effet, peu rapporté, de l'augmentation de la pression de CO₂ sur l'analyse des données RRX que nous présentons dans la partie suivante.

IV-2-2 Résultats et discussions

IV-2-2-a Influence de la pression de CO_2 sur l'analyse des données de RRX

Lorsqu'une expérience de RRX est réalisée sous pression, il est important de noter que le milieu supérieur à travers lequel le faisceau arrive sur l'échantillon possède un indice de réfraction qui varie en permanence avec la pression. L'indice de réfraction d'un gaz peut être obtenu par l'application du modèle de l'électron élastiquement lié. Un tel modèle mène à un indice de réfraction de la forme : $n = 1 - \delta - i\beta$ dans lequel la différence de n à l'unité est donnée pour la partie réelle par

$$\delta = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \rho_e = \frac{r_e \lambda^2}{2\pi} \mathcal{N} \mu \frac{\sum_p x_p (Z_p + f_p')}{\sum_p x_p M_p} \quad (\text{Eq. IV-1})$$

où $r_e = 2,810^{-15} \text{m}$ est le rayon classique de l'électron, λ est la longueur d'onde, ρ_e la densité électronique, \mathcal{N} le nombre d'Avogadro, f' le facteur de correction anormale, M_p la masse molaire de l'élément p et Z_p son numéro atomique. Il est évident d'après l'équation IV-1 que δ est simplement proportionnel à la densité volumique, μ , du matériau. Lorsque l'on travaille avec un gaz sous pression, toute variation de pression produit un changement de densité. L'indice de réfraction pour les rayons X d'un gaz sous pression évolue donc avec la pression. Ce phénomène est tout à fait évident compte tenu du fait que la pression est juste une conséquence macroscopique du changement de densité de molécules incorporées dans un récipient.

La densité électronique du gaz sous pression, en contact avec le substrat, augmente avec la pression. Ceci a une incidence évidente sur l'angle critique de réflexion totale du silicium. Ce point qui peut paraître surprenant peut être expliqué à partir de la loi de Snell Descartes. Cette loi peut être considérée comme une loi de conservation dans laquelle la

quantité conservée est tout simplement la composante du vecteur d'onde k parallèle à la surface de l'échantillon et ce, quelle que soit l'interface rencontrée.

La conservation de cette quantité est établie en écrivant la continuité du champ électrique et de sa dérivée première dans la direction z perpendiculaire à la surface de sorte que l'on peut affirmer que :

$$k_j \cos \theta_j = C \quad (\text{Eq. IV-2})$$

où k_j est le module du vecteur d'onde dans le milieu j , l'angle rasant θ_j est l'angle entre le faisceau de rayons X et l'interface $j-1, j$ et C est une constante [39]. En supposant que le gaz sous pression définit le milieu 1 et le substrat le milieu 2, il s'ensuit que $k_1 \cos \theta_1 = k_2 \cos \theta_2$.

Dans tout milieu j , le module du vecteur d'onde est relié au vecteur d'onde k_0 dans l'air par la relation $k_j = k_0 n_j$ de telle sorte que l'angle critique dans le milieu 1 peut être défini comme :

$$n_1 \cos \theta_{1c} = n_2 \Rightarrow \theta_{1c} = \sqrt{2(\delta_2 - \delta_1)} \quad (\text{Eq. IV-3})$$

Cette dernière expression montre sans ambiguïté que l'angle critique du substrat lui-même est influencé par la présence du gaz sous pression en contact avec le substrat. Nous pouvons obtenir une simulation de cet effet à l'aide de la masse volumique du gaz sous pression. Dans le cas du dioxyde de carbone, nous avons obtenu des informations sur sa densité à une pression donnée à partir de la base de données de l'Institut National des Standards et de la Technologie (NIST) [40]. Nous présentons la variation de la courbe de la RRX du silicium en présence de CO_2 sous pression dans la figure IV-1a. Nous observons que l'angle critique diminue progressivement lorsque la pression de CO_2 augmente comme le

montre la figure IV-1b. A chaque pression, l'angle critique peut être transformé en un vecteur d'onde critique de transfert $q_c(P)$ qui peut être comparée à l'expression théorique :

$$q_c(P) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\sqrt{2(\delta_2 - \delta_1(P))}) \quad (Eq. IV-4)$$

Il est remarquable de constater que la pression du gaz dans la cellule au-dessus du substrat affecte non seulement l'angle critique de la couche en contact avec le gaz, mais aussi toutes les autres couches enterrées par la conservation de la composante du vecteur d'onde k parallèle à la surface.

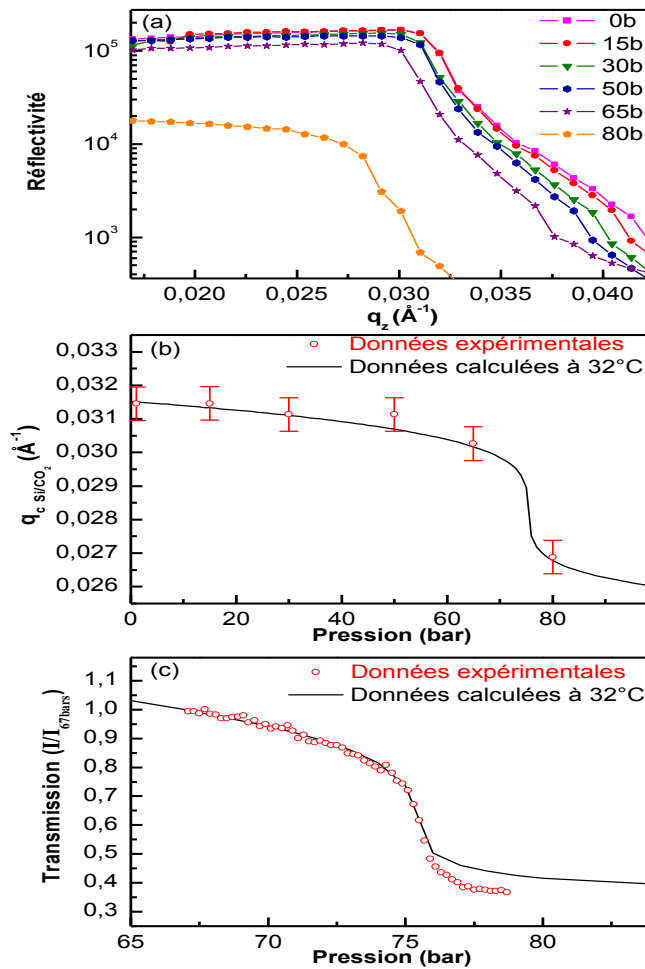


Figure IV-1. (a) La variation de la courbe de RRRX du silicium au plateau de réflexion totale en présence de CO_2 sous pression. La diminution de (b) l'angle critique, et de (c) l'intensité réfléchi en fonction de la pression du CO_2 dans la cellule. Les cercles et les lignes continues montrent respectivement les données expérimentales et les données calculées obtenues à partir de la base de données du NIST à 32 ° C.

De plus, le décalage de la transmission du vecteur d'onde critique avec la pression est accompagné d'une perte de l'intensité réfléchie (figure IV-1c). Cet effet est principalement lié au fait que les faisceaux incidents et réfléchis sont atténués dans la cellule par la pression croissante du gaz. Cet effet peut aussi être compris en calculant le coefficient de transmission de la cellule sous pression. Ce coefficient est donnée par la loi de Beer-Lambert et dépend à la fois de la distance parcourue par le faisceau dans la cellule et du coefficient d'absorption μ_a . La base de données du Laboratoire Lawrence Berkeley (LBL) [41] donne accès à cette valeur à toute énergie et de tous les gaz à condition que la masse volumique du gaz soit connue à la pression donnée.

Nous passons dans ce qui suit à la présentation de l'analyse complète des données de la RRX des films de PS.

IV-2-2-b Etude in situ de la pressurisation du CO₂ dans la cellule

i- Evolution de l'épaisseur et de la densité électronique des films de PS

Nous représentons dans la figure suivante (figure IV-2) les courbes des mesures de la RRX in-situ obtenues lors de la pressurisation du CO₂ dans la cellule pour le film dont l'épaisseur initiale est égale à 7nm. Les symboles présentent les courbes expérimentales mesurées pour différentes pressions (de 0 à 80 bars) et les traits continus représentent les ajustements correspondants réalisés à l'aide du programme Reflect15 (G. Vignaud et A. Gibaud [39]).

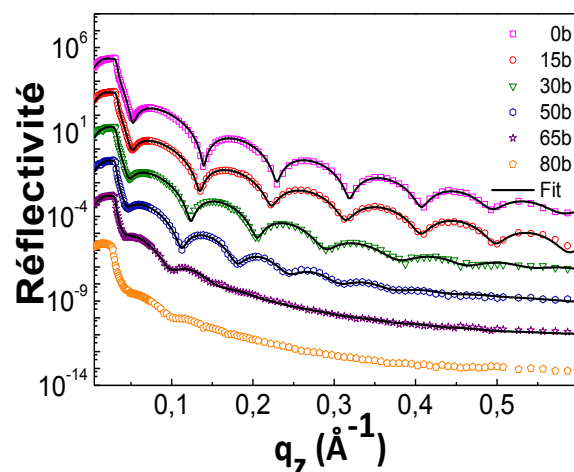


Figure IV-2. L'évolution des courbes de RRX in situ pendant la pressurisation de CO₂ dans la cellule. Les symboles sont des données expérimentales in situ pour des pressions différentes. Les lignes pleines représentent les ajustements aux données. Les courbes sont traduites verticalement pour plus de clarté.

A basse pression, nous observons les franges de Kiessig qui sont typiques en RRX d'un film lisse d'épaisseur finie. La période des franges diminue progressivement lorsque la pression augmente. Ceci est une indication claire de l'augmentation progressive de l'épaisseur du film. Nous pouvons également constater que lorsque la pression croît, l'amplitude des franges de Kiessig diminue progressivement et la gamme en q sur laquelle elles sont visibles diminue également. A une pression de 80 bars, les franges de Kiessig disparaissent totalement. Lorsque la pression est inférieure à 70 bars, il est possible d'ajuster les données expérimentales avec un profil de densité électronique comme le montre la figure IV-3a. Les meilleurs ajustements sont obtenus par la modélisation, avec la technique matricielle (Vignaud et Gibaud [39]), du profil de densité électronique du film de PS avec un modèle à trois couches de PS (voir annexe 1). Pour chaque couche, les paramètres libres de l'ajustement sont la densité électronique, l'épaisseur et la rugosité interfaciale moyenne. Grâce à la grande gamme de q sur laquelle nous avons effectué les mesures de RRX (0.6 \AA^{-1}), comparée à la gamme de q sur laquelle les mesures de réflectivité de neutrons sont effectuées, nous pouvons déterminer la densité électronique du film et son épaisseur totale avec une

grande précision (du moins lorsque les franges restent encore visibles, c'est à dire en dessous de 80 bars). Notons ici que puisque l'analyse a été effectuée à des pressions inférieures à P_c , il n'était pas nécessaire de prendre en compte l'éventuel effet mirage mis en évidence par A. Mendoza et al [42] dans leurs mesures par ellipsométrie

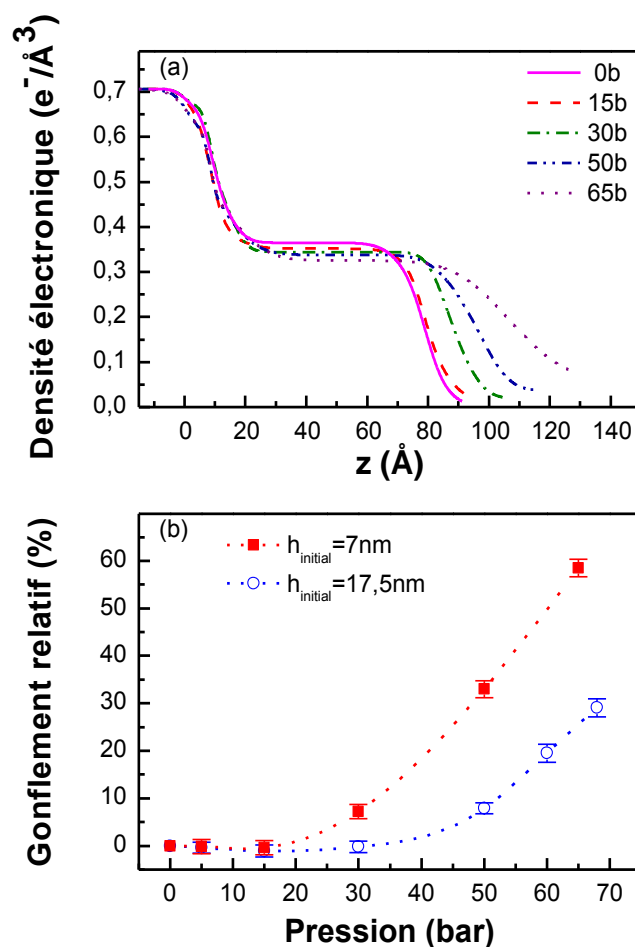


Figure IV-3: (a) Profil de densité électronique dans la direction normale au substrat. Le meilleur profil est obtenu en modélisant le film mince par trois couches avec la technique de matrice [Gibaud et Vignaud]. Les différents types de lignes montrent l'évolution du profil de densité d'électronique en fonction de la pression de CO_2 lors de la pressurisation. (b) le gonflement des deux films d'épaisseur initiale différente (carrés pleins : 7nm et cercles ouverts : 17.5nm) en fonction de la pression. Les lignes en pointillé présentent un guide à l'œil.

ii- Evidence de l'existence de la pression de transition vitreuse $P_g(h)$

A partir de cette analyse des résultats, nous pouvons souligner deux principaux changements dans le comportement du film en fonction de la pression du CO_2 . Tout d'abord, à basse pression, c'est à dire P inférieure à $P = 20$ bars, une faible diminution de la densité électronique du film est visible. Ce changement est accompagné par un très faible gonflement (figure IV-3b). A basse pression, la densité électronique du film ($0.365\text{e}^-/\text{\AA}^3$) est légèrement supérieure à celle du polystyrène massif pour lequel ρ_v est typiquement $0.34\text{e}^-/\text{\AA}^3$. Cette valeur, à la pression atmosphérique, est en bon accord avec celle donnée par Wallace et al. [43] et Koga et al. [44]. Cette densité électronique conduit à une densité massique dans le film égale à $1,13\text{ g/cm}^3$. Il s'agit d'une valeur légèrement plus grande que la masse volumique du PS massif qui est typiquement de l'ordre de $1,06\text{ g/cm}^3$. Cela est dû à un effet de confinement qui a été discuté dans le chapitre précédent (chapitre III) ainsi que dans d'autres travaux [34,45]. D'autre part, pour des pressions supérieures à 30 bars, la densité électronique du film continue encore à diminuer mais cette fois avec un gonflement beaucoup plus important du film comparé au gonflement que nous constatons pour des pressions plus faibles. Ce gonflement est rapporté à la figure IV-3b. Ce changement de comportement du gonflement a été discuté par d'autres groupes [17-19]. Dans leurs travaux, ils ont introduit la définition de la P_g . Cette quantité est la pression à laquelle un film mince de polymère présente une transition vitreuse lorsque la pression est modifiée de façon isotherme. Cette définition est analogue à celle de la température de transition vitreuse (T_g) quand on fait varier la température à pression fixe. Nous avons montré au chapitre III que pour les films ultraminces, T_g diminue sous pression atmosphérique lorsque l'épaisseur est bien en dessous de 100 nm [35]. De même, il a été signalé que la pression de CO_2 à laquelle la dévitrification (le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique) d'un film polymère se produit, $P_g(h)$, présente également une dépendance à l'épaisseur (h). En particulier, il a été affirmé que plus le film est

mince, moins une pression élevée de CO_2 est nécessaire pour le plastifier [17]. Pour un film de 7 nm à 35°C, la $P_g(h)$ est voisine de 20 bars [17-19]. Notre observation montrée dans la figure IV-3b est en bon accord avec l'existence d'une telle $P_g(h)$ comme le montre la grande différence du gonflement avant et après 20 bars. Des études antérieures ont suggéré qu'à faible pression de CO_2 , la sorption dans le polymère est décrite par un mécanisme bi-modale (dissolution et absorption dans les micropores), alors qu'à des pressions supérieures à la P_g , un comportement de sorption linéaire est observé [46,47]. Afin de valider l'impact de la $P_g(h)$ sur les mécanismes de gonflement, nous avons également analysé les mesures de données de RRX d'un autre film ayant une épaisseur initiale égale à 17,5 nm. La figure IV-3b montre une augmentation significative du gonflement du film au-dessus d'une pression de 40 bars. Cette valeur est une fois de plus cohérente avec $P_g(h) = 40$ bars trouvée par Meli et al. [19] pour un film de PS d'épaisseur 17 nm. Même si nous n'avons pas plusieurs points pour le confirmer, nos mesures sur ces deux films montrent que la P_g diminue lors de la diminution de l'épaisseur h du film.

Outre le gonflement du film, il est clair à partir de la figure IV-3a qu'au-dessus de 30 bars, la couche de PS à la surface libre (couche supérieure du film) devient extrêmement rugueuse ou chimiquement hétérogène. Cette augmentation dans la rugosité du film de PS peut être attribuée au désenchevêtrement des chaînes à la surface libre du film de polymère en raison de sa plastification. La rugosité dans ce cas est très probablement due à un gradient de densité électronique plutôt qu'à un changement drastique de la morphologie de surface, car il disparaît lors de la dépressurisation que nous allons présenter plus tard.

Il est à noter que notre profil de densité ne révèle pas un changement important en fonction de la pression de la couche adsorbée près du substrat de silicium (à l'interface Si/PS). Une explication possible est que, même si le CO_2 favorise l'interaction avec un groupe

hydroxyle d'un substrat SiO_2/Si [15,17], le traitement HF utilisé pour nettoyer le substrat donne une surface non polaire ce qui minimise les interactions.

Enfin, nous pouvons constater que les changements de rugosité de surface et de gonflement du film peuvent être suivis jusqu'à 65 bars avec la RRX. Ce comportement est très différent de celui observé dans les études in situ de réflectivité des neutrons [22,44]. Dans ce cas, les oscillations dans les données de réflectivité sont encore bien définies lorsqu'on s'approche du point critique du fluide. Ceci est une indication supplémentaire que la rugosité de la surface libre ne peut pas être la seule explication de la disparition des franges. Dans le cas de réflectivité des rayons X, un effet majeur provient de la dégradation continue du contraste de la densité électronique entre le CO_2 et le film de PS pendant l'augmentation de la pression. En effet, la densité électronique du CO_2 augmente de façon continue avec la pression et augmente fortement au point supercritique. Par conséquent, la densité électronique du film de polymère qui a absorbé du CO_2 devient proche de celle du CO_2 dans la cellule à l'état supercritique. Cet effet induit une diminution de l'amplitude des franges de Kiessig qui, combinée à l'augmentation de la rugosité empêche l'observation des ces franges à des pressions supérieures à celle du point supercritique (74 bars). Ce dernier résultat prouve le fait que le CO_2 se retrouve dans l'ensemble du film. Ceci est en contradiction avec les modèles supposant une couche de CO_2 adsorbée à l'interface air/polymère [14,48]. Ces modèles ne peuvent donc pas être utilisés pour ajuster correctement nos données expérimentales.

iii- Détermination de la densité électronique du CO_2 dans le film

Dans cette partie, nous allons voir comment déduire la densité électronique du CO_2 stockée à l'intérieur du film à partir du profil de densité électronique. En effet, ce problème n'est pas simple pour deux raisons. D'une part, le gonflement du film produit une baisse de la densité électronique du polymère même, et d'autre part, l'absorption des molécules de CO_2

entre les chaînes de polymère augmente au contraire la densité électronique dans le film exposé. Nous expliquons alors comment nous pouvons calculer :

- La densité électronique du film de PS en fonction de la pression
- La densité électronique du CO₂ à l'intérieur du film.

Pour cela, nous introduisons un autre paramètre à savoir la densité surfacique du film. Cette quantité est définie comme :

$$\rho_{PS}^S = \rho_{PS} t \quad (Eq. IV-5)$$

où ρ_{PS}^S et ρ_{PS} sont respectivement la densité surfacique et la densité électronique du PS et t l'épaisseur du film.

La densité surfacique nous fournit juste le nombre total d'électrons de PS pour une surface unitaire du film. Il est clair que cette quantité est conservée même si le film de PS est gonflé car le nombre d'électrons du PS est constant pour une même surface du film. Cela signifie que si nous considérons des molécules de PS exposées à deux différentes pressions, P_1 et P_2 , de CO₂ produisant respectivement deux épaisseurs différentes t_1 et t_2 , nous pouvons écrire que :

$$\rho_{1PS} t_1 = \rho_{2PS} t_2 \quad (Eq. IV-6)$$

Maintenant, si nous exposons un film de PS à du CO₂, les molécules de CO₂ diffusent à l'intérieur du volume libre existant entre les chaînes de PS. La densité électronique du film sera donc obtenue en ajoutant les électrons du PS, à ceux de molécules de CO₂ qui sont situées à l'intérieur du film. Il est alors clair qu'à la pression P_2 du CO₂, la densité électronique totale du film est :

$$\rho_{2film} = \frac{N_{PS} + N_{CO_2}}{V} = \rho_{2PS} + \rho_{CO_2film} = \frac{\rho_{1PS}t_1}{t_2} + \rho_{CO_2film} \quad (Eq. IV-7)$$

avec ρ_{2PS} et ρ_{CO_2film} sont respectivement les densités électroniques des molécules de PS uniquement et celles des molécules de CO₂ à l'intérieur du film. Il s'ensuit que

$$\rho_{film}^s = \rho_{PS}^s + \rho_{CO_2film}^s \quad (Eq. IV-8)$$

où ρ_{film}^s , ρ_{PS}^s et $\rho_{CO_2film}^s$ sont respectivement les densités surfaciques du film, du PS et du CO₂ à l'intérieur du film.

L'équation IV-7 nous montre que la densité électronique du CO₂ à l'intérieur du film peut être déterminée à condition de connaître l'épaisseur et la densité électronique du film de PS à la pression ambiante P₁ ainsi que de connaître l'épaisseur t₂ du film à la pression P₂.

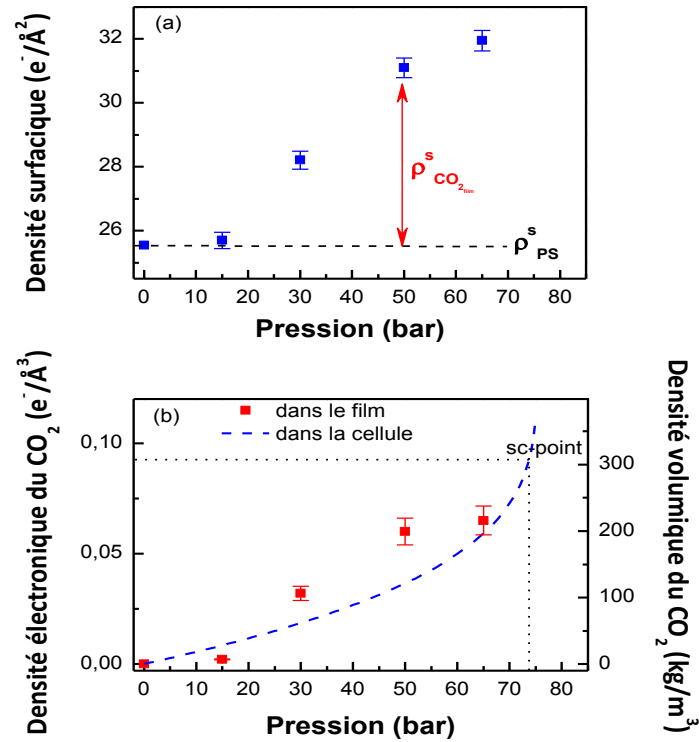


Figure IV-4. (a) Evolution de la densité surfacique du film en fonction de la pression. La différence entre la densité surfacique du film (carrés pleins) et de la densité surfacique du PS (en pointillé) conduit à la densité surfacique du CO₂ dans le film à une pression donnée (équation IV-8). (b) la densité électronique

correspondante du CO₂ à l'intérieur du film (carrés pleins) obtenu à partir des équations IV-6 et 7 à la pression donnée. La densité électronique du CO₂ dans la cellule (ligne pointillée) obtenue à partir de la base de données du NIST. L'axe de droite montre la densité volumique correspondante.

En utilisant toutes ces équations, nous montrons tout d'abord à la figure IV-4a l'évolution de la densité surfacique du film de PS en fonction de la pression de CO₂ dans la cellule. Nous pouvons voir qu'en raison de l'absorption de molécules de CO₂, cette densité surfacique augmente régulièrement avec la pression. La valeur initiale n'est d'autre que la densité surfacique du PS non exposée au CO₂. En conséquence, nous avons une détermination directe de la densité surfacique des molécules de CO₂ dans le film par une simple différence. La densité électronique du CO₂ dans le film est ensuite facilement obtenue en multipliant la densité surfacique du CO₂ par l'épaisseur du film à la pression P₂. La figure IV-4b nous montre l'évolution de cette densité électronique à l'intérieur du film en fonction de la pression. L'évolution de la densité électronique du CO₂ dans la cellule est également représentée sur la même figure pour la comparaison. Ces dernières données (densité électronique du CO₂ dans la cellule) sont extraites de la base de données du NIST [40].

Nous pouvons distinguer à partir de cette dernière figure (figure IV-4b) un comportement très intéressant: d'abord, la densité électronique du CO₂ dans la cellule est plus grande que celle à l'intérieur du film pour une pression inférieure à 20 bars. Ensuite, au-dessus de cette pression, la densité électronique du CO₂ dans le film dépasse celle de la cellule. Cette observation est une signature claire de deux points:

- L'existence d'une P_g à partir de laquelle le film passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.
 - La condensation d'une phase dense de CO₂ dans les cavités du film.
- L'accessibilité à ces cavités est facilitée par la plastification du film.

Finalement, au-dessus de $P=50$ bars, la densité électronique du CO_2 dans le film semble saturer montrant qu'il devient plus difficile de condenser du CO_2 supplémentaire à l'intérieur du film. Notons que la valeur de la densité électronique à 65 bars est difficile à déterminer en raison de la perte du contraste entre la densité électronique du film et celle du CO_2 dans la cellule. Enfin, notre expérience montre que nous n'avons pas accès au comportement du film dans l'état supercritique simplement parce que la courbe de RRX ne présente plus de franges de Kiessig. Cela montre qu'il n'y a aucun moyen avec les rayons X d'explorer ce qui se passe dans un tel film de polymère lorsqu'il est exposé à l'état supercritique du CO_2 . Ce n'est pas le cas avec les mesures des neutrons ou les mesures d'ellipsométrie spectroscopique où il est possible de voir encore un peu de contraste entre le film ($\text{PS}+\text{CO}_2$) et le CO_2 dans la cellule.

IV-2-2-c Etude in situ de la dépressurisation du CO_2 de la cellule

i- Dégonflement du film de PS et hystérésis entre le gonflement/dégonflement du film

Après l'étude in-situ de la montée en pression de CO_2 dans la cellule, nous suivons maintenant l'évolution du film lors de la dépressurisation de la cellule. Nous avons effectué cette dépressurisation étape par étape de manière à amener le film à la pression atmosphérique.

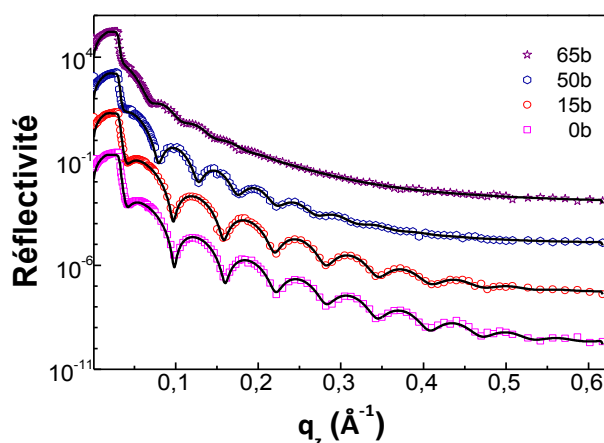


Figure IV-5. L'évolution des courbes de RRX in-situ lors de la dépressurisation de CO₂ de la cellule. Les symboles sont des données expérimentales in-situ pour des pressions différentes. Les lignes continues représentent l'ajustement aux données. Les courbes sont translatées verticalement pour plus de clarté.

Comme le montre la figure IV-5, nous pouvons voir que dès que la pression descend sous la valeur supercritique (74 bars), les franges de Kiessig redeviennent visibles. L'amplitude des franges augmente lorsque la pression diminue ce qui mène à un meilleur contraste de densité électronique. Nous avons également calculé le profil de densité électronique pour les différentes pressions de mesure comme le montre la figure IV-6a.

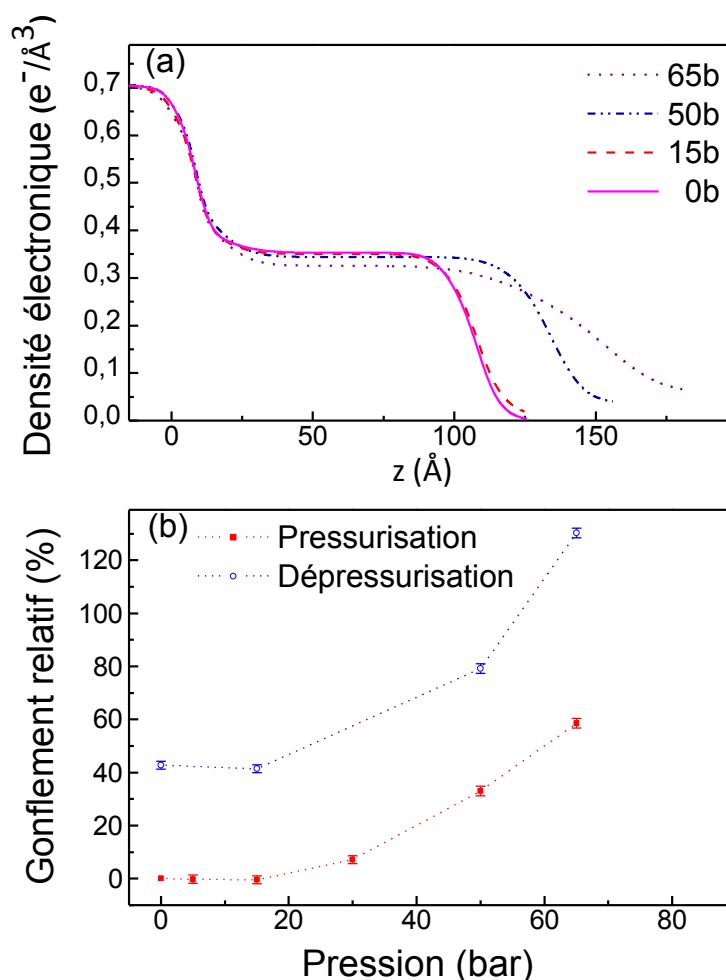


Figure IV-6. (a) Les profils de densité électronique correspondant à l'ajustement des données de RRX in-situ mesurées lors de la dépressurisation. Les différents styles de ligne montrent l'évolution du profil de densité électronique en fonction de la pression. (b) L'hystérésis entre le gonflement lors de la pressurisation (carrés pleins) et le dégonflement lors de la dépressurisation (cercles ouverts) du film de PS

d'épaisseur initiale 7nm. Le film reste gonflé de 43%. La ligne en pointillé est un guide pour l'œil. Le gonflement à l'état supercritique est impossible à déterminer.

Nous remarquons dans cette figure (figure IV-6a) que la densité électronique du film augmente lors de la dépressurisation. Néanmoins, le film reste gonflé lorsque la cellule est ramenée à la pression atmosphérique. Nous avons ainsi suivi le dégonflement du film au cours de la dépressurisation de la cellule que nous montrons dans la figure IV-6b avec son gonflement au cours de pressurisation. Nous remarquons que même si nous n'avons pas dépressurisé la cellule très rapidement, le film conserve un gonflement de 43%. L'hystérésis que nous retrouvons entre les rampes de sorption et de désorption est un comportement qui a été déjà rapporté [14,27]. Ces auteurs supposent que l'hystérésis est souvent due à l'état de non-équilibre de la rampe initiale du polymère vitreux. Notre expérience montre que la quantité de CO₂ lors de la désorption est plus grande que lors de la sorption. Ceci est en accord avec le fait que le film est plus gonflé lors de la désorption que pendant la sorption à la même pression.

ii- Evidence du stockage du CO₂ dans le film et calcul de la quantité piégée

Nous présentons dans la figure suivante (figure IV-7) les profils de densité électronique du film de PS avant et après exposition. Sachant que le film gonflé contient un mixte de PS et de CO₂ piégé, nous avons aussi tracé sur la même figure le profil de densité électronique attendu pour du PS seul gonflé à la même épaisseur final de notre film étudié. Nous observons sur la figure IV-7 que la densité électronique du film gonflé est presque la même que celle du film initial avant l'exposition au CO₂ supercritique.

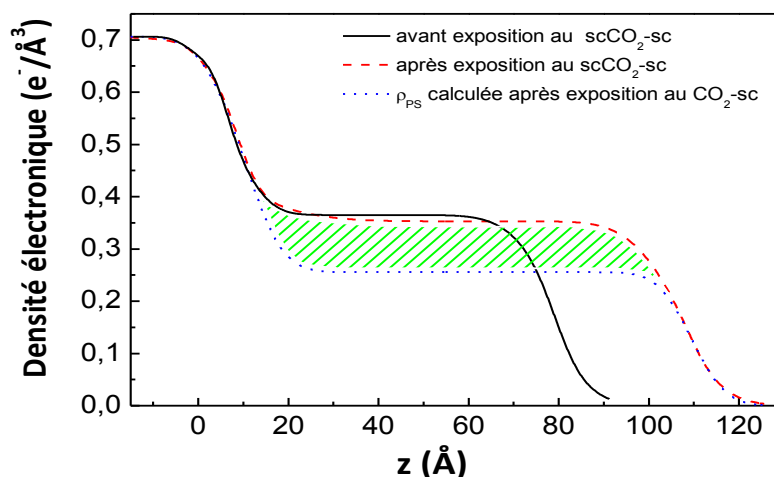


Figure IV-7. Profil de densité électronique correspondant au film avant (trait plein) et après (ligne en tiret) exposition à scCO₂. La ligne en pointillés est relative à la densité électronique prévue du PS uniquement après exposition à CO₂-sc en se référant à l'équation IV-6. La différence entre le profil observé et celui du film gonflé sans CO₂ piégé à l'intérieur est représentée par la zone hachurée. Cette zone est la signature de la quantité de CO₂ piégée à l'intérieur du film.

Ce calcul pointe clairement sur le fait que les molécules de CO₂ restent piégées à l'intérieur du film gonflé. Avec le même calcul que celui présenté dans la partie précédente, nous pouvons déterminer la densité électronique des molécules de CO₂ restant à l'intérieur du film (figure IV-7). Nous trouvons que cette densité atteint une valeur de 0.097 e⁻/Å³ qui correspond à une densité massique du CO₂ de 0,322 g/cm³ (comme signalé dans la base de données du NIST [40]). Une telle densité du CO₂ est extrêmement élevée et correspondrait à une pression de CO₂ de 74 bars. Nous pouvons essayer d'expliquer encore une telle valeur en utilisant l'équation de Laplace pour une bulle de CO₂ piégée à l'intérieur des chaînes de polymère. Cette équation stipule que

$$P = \frac{2\gamma}{r} \quad (\text{Eq. IV-9})$$

En supposant que la tension de surface du CO₂ est de l'ordre de 3.10⁻³ N/m, nous trouvons selon l'équation de Laplace que la bulle de CO₂ doit présenter un rayon de 0.81nm qui correspond à une sphère de volume V=2234 Å³. Nous devons tout de même noter ici que

l'incertitude sur la valeur de la tension de surface du CO₂ est très élevée (au moins 30%), de sorte que le rayon de la sphère présentera également une incertitude du même ordre. Si, à son tour, nous calculons le volume moyen occupé par une seule molécule de CO₂ dans cet état ($\rho_v = 0,322 \text{ g/cm}^3$), nous trouvons facilement qu'il correspond à 227 \AA^3 . Cela tendrait à montrer que les molécules de CO₂ sont situées à l'intérieur du film comme des clusters contenant environ 10 molécules. Ces clusters sont considérés comme étant répartis uniformément dans le film et nous supposons également que leurs tailles sont semblables ce qui est probablement trop simpliste.

Pour vérifier cette affirmation, il faut rechercher le signal de diffusion des molécules sous forme de cluster avec un rayon d'environ 0,81 nm. Cela est possible en principe par GISAXS car il y a suffisamment de contraste entre les clusters de molécules de CO₂ et le film de PS lui-même.

Comme on l'a déjà mentionné, le calcul présenté ici suppose que les molécules sont réparties uniformément à l'intérieur du film. Ce n'est bien sûr pas possible compte tenu du fait que les molécules PS occupent également une grande partie du film. Pour une meilleure interprétation, nous devons considérer que la fraction volumique des molécules de CO₂ est inférieure à l'unité. En conséquence, le rayon moyen d'une bulle doit être inférieur à 0.81 nm et donc la pression dans la bulle devrait être encore supérieure à 74 bars.

A partir de la densité électronique du PS à l'état gonflé représentée sur la figure IV-7 ($\rho_{PS} = 0.25 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$), il est possible de calculer la fraction volumique occupée par le PS dans le film. Cette valeur est donnée par la densité électronique du PS dans le film gonflé divisée par la densité électronique du film gonflé lui-même ($\rho_{\text{film}} = 0.34 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$). La fraction volumique du PS est alors de l'ordre de 73% et nous obtenons ainsi un volume libre additionnel de 27% rempli par des molécules de CO₂. En conséquence, la densité volumique du CO₂ après

correction de la fraction volumique serait de l'ordre de 1 g/cm^3 . Cette valeur permet de calculer une pression à l'intérieur des bulles de 475 bars et un rayon de 0.25 nm. Un tel rayon est extrêmement faible et il est important de le comparer avec les valeurs rapportées dans la littérature. Selon les travaux de T. Oka et al. [52] par spectroscopie d'annihilation de positons, la taille du volume libre dans les films de PS, exposés à du CO_2 -sc, après dépressurisation est de l'ordre de 0.306 nm. Notre estimation est en bon accord avec cette valeur. Néanmoins il faut être très prudent au sujet de cette quantité puisque sa détermination est très sensible à la valeur de la tension de surface du CO_2 .

IV-2-2-d Illustration de l'évolution du film lors de la pressurisation et de la dépressurisation du CO_2 dans la cellule

Nous illustrons dans la figure suivante l'évolution morphologique de la couche mince de PS en fonction de la pression de CO_2 dans la cellule (figure IV-8).

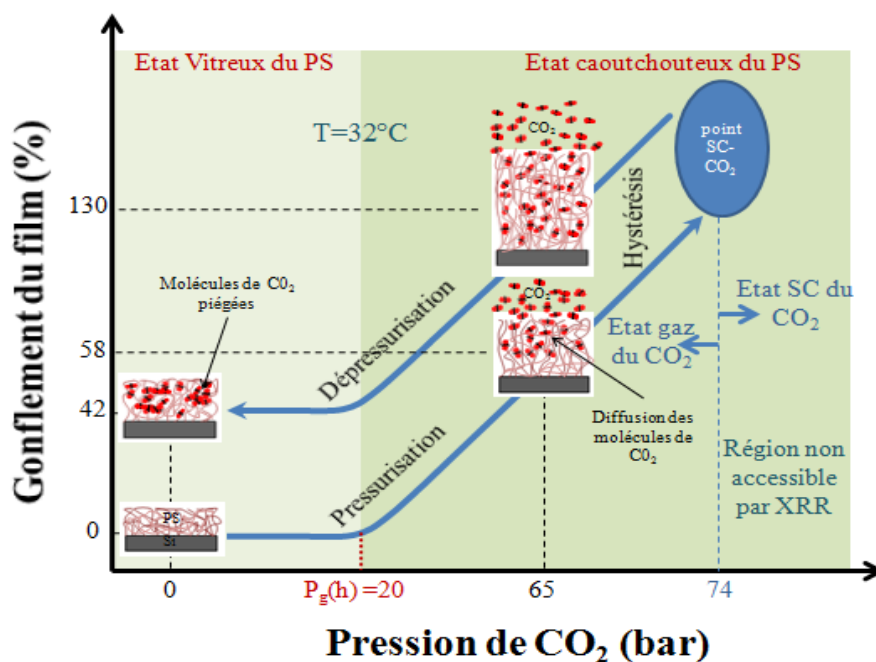


Figure IV-8: Schéma de l'évolution de la couche mince de PS en fonction de la pression du CO_2 pendant la pressurisation et dépressurisation.

Nous pouvons décrire ce qui se passe dans le film comme suit : le film est à l'état vitreux à la pression atmosphérique. En augmentant la pression du CO₂, le CO₂ à l'état gazeux diffuse dans le volume libre du film. Le PS atteint son état caoutchouteux au dessus de $P_g \sim 20$ bars. En conséquence, le film gonfle et plus de molécules de CO₂ diffusent dans le film et se condensent pour former des clusters de CO₂. La compressibilité isotherme du dioxyde de carbone qui présente un maximum autour de la pression critique est prétendu être la force motrice pour la séparation de phase PS/CO₂ [29]. A l'état supercritique, la RRX ne peut pas nous donner des informations sur les caractéristiques du film pour deux raisons majeures : un manque de contraste entre le film et le CO₂ dans la cellule et une augmentation de la rugosité surfacique du film. Au cours de la dépressurisation, l'épaisseur de la couche diminue, mais reste tout de même toujours plus grande que lors de la pressurisation ce qui entraîne une hystérésis. A basse pression, le film atteint de nouveau son état vitreux qui emprisonne un excès de molécules de CO₂ dans le volume libre existant dans le film de PS. A la pression atmosphérique, le film reste gonflé de plus de 40% par rapport à son état initial. Notons que le gonflement du polymère disparaît presque complètement si le film est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse (travaux qui seront présentés dans le chapitre VI). Cela indique que les molécules de CO₂ sont principalement stockées dans l'état vitreux et qu'elles sont facilement larguées au-dessus de la T_g . Il est probable que les molécules de CO₂ peuvent échapper du film par diffusion lente. La cinétique de ce processus sera étudiée dans le chapitre suivant.

IV-3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la première étude de réflectivité des rayons X in situ du gonflement des films minces de polystyrène confinés d'épaisseur initiale de 7 et 17 nm en fonction de la pression du CO₂. Nous avons confirmé un résultat déjà prouvé par d'autres

groupes, à savoir le gonflement considérable des films ultraminces lorsqu'ils sont exposés à du CO_2 proche de l'état supercritique. Nous avons d'abord mis en évidence le fait que l'exposition au CO_2 sous pression affecte directement la localisation de l'angle critique du silicium et entraîne l'atténuation du rayonnement direct à l'intérieur de la cellule. Ces observations sont très importantes pour permettre l'analyse des données de réflectivité des rayons X. Nous montrons ensuite que, quand nous nous approchons de l'état supercritique du CO_2 , le contraste entre la densité électronique du film de PS gonflé et celle du CO_2 dans la cellule est perdu. Cela permet de conclure que les molécules de CO_2 sont situées partout dans le film, et non pas seulement à la surface ou à l'interface avec le substrat. Un gradient de gonflement exceptionnel dans les films ultraminces est mesuré et expliqué par l'existence d'une pression de transition vitreuse $P_g(h)$ qui dépendant de l'épaisseur. Ce comportement est similaire à l'observation de la température de transition vitreuse $T_g(h)$ lorsque les films confinés sont étudiés en fonction de la température.

Après dépressurisation de la cellule, nous avons la preuve que le film reste gonflé à la suite du stockage d'un excès de molécules de CO_2 dedans. En utilisant l'équation de Laplace, nous en déduisons que le CO_2 est piégé dans des bulles de rayon de l'ordre de 0.25 nm après la dépressurisation de la cellule.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une étude, cette fois, ex-situ du gonflement des films minces de PS en fonction de l'épaisseur initial. Nous suivons aussi la cinétique du dégonflement de ces films exposés en fonction de l'épaisseur du film ainsi qu'en fonction de la vitesse de dépressurisation de la cellule haute pression.

Références

- [1] Bruno, T. J.; Ely, J. F. ***Supercritical Fluid Technology: Reviews in Modern Theory and Applications***, CRC Press: Boston, 1991.
- [2] Kazarian, S. G. ***Polymer processing with supercritical fluids***, Polym. Sci. Ser. C. **2000**, 42, 78.
- [3] DeSimone, J. M. ***Practical approaches to green solvents***, Science. **2002**, 297, 799-803.
- [4] Cooper, A. I.; DeSimone, J. M. ***Current Opinion In Solid State & Materials Science*** **1996**, 1, 761-766.
- [5] Kiran, E.; Brennecke, J. F. ***Supercritical Fluid Engineering Science***, American Chemical Society: Washington D.C., 1991.
- [6] Smith, J. M.; VanNess, H. C. ***Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics***, 4th ed.; MacGraw Hill, Inc.: New York, 1987.
- [7] Kikic, I.; Vecchione, F.; Alessi, P.; Cortesi, A.; Eva, F.; Elvassore, N. ***Polymer plasticization using supercritical carbon dioxide: experiment and modeling***, Ind. Eng. Chem. Res. **2003**, 42, 3022-3029.
- [8] Canelas, D. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M. ***Dispersion polymerization of styrene in supercritical carbon dioxide: importance of effective surfactants***, Macromolecules **1996**, 29, 2818-2821.
- [9] Quadir, M. A.; Snook, R.; Gilbert, R. G.; DeSimone, J. M. ***Emulsion polymerization in a hybrid carbon dioxide/aqueous medium***, Macromolecules **1997**, 30, 6015-6023.
- [10] DeSimone, J. M.; Guan, Z.; Eisbernd, C. S. ***Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide***, Science. **1992**, 257, 945-947.
- [11] Magee, J. W. ***Supercritical Fluid Technology***, Bruno, T. J.; Ely, J. F., Eds.; CRC Press: Boston, 1991; p 325-334.
- [12] Tsiptsias, C.; Stefopoulos, A.; Kokkinomalis, I.; Papadopoulou, L. ; Panayiotou, C. ***Development of micro-and nano-porous composite materials by processing cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂***, Green Chemistry. **2008**, 10, 965-971.
- [13] McHugh, M. A.; Krukonis, V.J. ***Supercritical Fluid Extraction***, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann, 1994.
- [14] Sirard, S. M.; Ziegler, K. J.; Sanchez, I. C.; Green, P. F.; Johnston, K. P. ***Anomalous properties of poly (methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide***, Macromolecules **2002**, 35, 1928-1935.

- [15] Sirard, S. M.; Green, P. F.; Johnston, K. P. *Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly (dimethylsiloxane) thin films with high pressure carbon dioxide*, *J Phys Chem B*. **2001**, 105, 766.
- [16] Sirard, S. M.; Gupta, R. R.; Russell, T. P.; Watkins, J. J.; Green, P. F.; Johnston, K. P. *Structure of end-grafted polymer brushes in liquid and supercritical carbon dioxide: A neutron reflectivity study*, *Macromolecules* **2003**, 36, 3365.
- [17] Pham, J. Q.; Sirard, S. M.; Johnston, K. P.; Green, P. F. *Pressure, Temperature, and Thickness Dependence of CO₂-Induced Devitrification of Polymer Films*, *Phys Rev Lett*. **2003**, 91, 175503.
- [18] Pham, J. Q.; Johnston, K. P.; Green, P. F. *Retrograde vitrification in CO₂/Polystyrene thin films*, *J Phys Chem B*. **2004**, 108, 3457.
- [19] Meli, L.; Pham, J. Q.; Johnston, K. P.; Green, P. F. *Polystyrene thin films in CO₂*, *Phys Rev E*. **2004**, 69, 051601.
- [20] Cao, T.; Johnston, K. P.; Webber, S. E. *CO₂-enhanced transport of small molecules in thin PMMA films*, *Macromolecules* **2005**, 38, 1335.
- [21] Koga, T.; Seo, Y. S.; Zhang, Y.; Shin, K.; Kusano, K.; Nishikawa, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Peiffer, D.; Occhiogrosso, R.; Satija, S. K. *Density-fluctuation-induced swelling of polymer thin films in carbon dioxide*, *Phys Rev Lett*. **2002**, 89, 125506.
- [22] Koga, T.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Zhang, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K. *The role of elasticity in the anomalous swelling of polymer thin films in density fluctuating supercritical fluids*, *Macromolecules* **2003**, 36, 5236.
- [23] Koga, T.; Akashige, E.; Reinstein, A.; Bronner, M.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K. *The effect of density fluctuations in supercritical fluids: new science and technology for polymer thin films*, *Physica B* **2005**, 357, 73.
- [24] Koga, T.; Seo, Y. S.; Hu, X.; Shin, K.; Zhang, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K. *Dynamics of polymer thin films in supercritical carbon dioxide*, *Europhys Lett*. **2002**, 60, 559.
- [25] Koga, T.; Ji, Y.; Seo, Y. S.; Gordon, C.; Qu, F.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Satija, S. K. *Neutron reflectivity study of glassy polymer brushes in density fluctuating supercritical carbon dioxide*, *J Polym Sci B: Polym Phys* **2004**, 42, 3282.
- [26] Koga, T.; Gin, P.; Yamaguchi, H.; Endoh, M.K.; Asada, M.; Sendogdular, L.; Kobayashi, M.; Takahara, A.; Akgun, B.; Satija, S.K.; Sumi, T. *Generality of anomalous expansion of polymer chains in supercritical fluids*, *Polymer* **2011**, 52, 4331-4336.

- [27] Li, Y.; Park, E.; Lim, K.; Johnston, K. P.; Green P.F. **Role of interfacial interactions on the anomalous swelling of polymer thin films in supercritical carbon dioxide**, *J Polym Sci Part B: Polym Phys* **2007**, 45, 1313.
- [28] Gupta, R. R.; Lavery K. A.; Francis T. J.; Webster, J. R. P.; Smith, G. S.; Russell, T. P.; Watkins, J. J. **Self-diffusion of polystyrene in a CO₂-swollen polystyrene matrix: A real time study using neutron reflectivity**, *Macromolecules* **2003**, 36, 346-352.
- [29] Sanchez, I. C.; Stone, M. T. **In Polymer Blends**; Paul, D. R.; Bucknall, C. B., Eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000; Vol. 1.
- [30] Stanley, H. E. **Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena**. Oxford: Oxford University Press, 1971.
- [31] Devaux, C.; Cousin, F.; Beyou, E.; Chapel, J.P. **Low swelling capacity of highly stretched polystyrene brushes**, *Macromolecules* **2005**, 38, 4296-4300.
- [32] Beaucage, G.; Composto, R.; Stein, R. S.; **Ellipsometric study of the glass transition and thermal expansion coefficients of thin polymer films**, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. Ed.* **1993**, 31, 319.
- [33] Orts, W. J.; van Zanten, J. H.; Wu, W. L.; Satija, S. K. **Observation of temperature dependent thicknesses in ultrathin polystyrene films on silicon**, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, 71, 867.
- [34] Wu, W. L.; van Zanten, J. H.; Orts, W. J.; **Film Thickness Dependent Thermal Expansion in Ultrathin Poly(methyl methacrylate) Films on Silicon**, *Macromolecules* **1995**, 28, 771.
- [35] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. **Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films**, *Europhysics Letters* **1994**, 27, 59-64.
- [36] Grohens, Y.; Hamon, L.; Spevacek, J.; Holl, Y. **The gel-like structure of polymer in thin films: an explanation of the thickness dependent glass transition?**, *Macromol. Symp.* **2003**, 203, 155-164.
- [37] Zhang, X.; Yager, K. G.; Kang, S.; Fredin, N. J.; Akgun, B.; Satija, S.; Douglas, J. F.; Karim, A.; Jones, R. L. **Solvent Retention in Thin Spin-Coated Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Homopolymer Films Studied By Neutron Reflectometry**, *Macromolecules* **2010**, 43, 1117-1123.
- [38] Mattenet M. , Lhoste K. , Konovalov O. , Fall S. , Pattier B. , Gibaud A., **An X-ray thermo-pressure cell for carbon dioxide**, *AIP Conference Proceedings* 1234, 111-114 (2010) In: "10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation - SRI 2009" - Melbourne, Australia - 2009-09-02 / 27.

- [39] Daillant, J.; Gibaud, A. ***X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications***, Springer: Berlin Heidelberg, 2009.
- [40] <http://www.nist.gov/index.html>
- [41] http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html
- [42] Mendoza-Galván, A.; Trejo-Cruz, C.; Solís-Canto, O.; Luna-Bárcenas, G.; ***Effect of a temperature gradient on ellipsometry measurements in supercritical CO₂***, *J. of Supercritical Fluids* **2012**, 64, 25–31.
- [43] Wallace, W. E.; Beck Tan, N. C.; Wu, W. L.; Satija, S. ***Mass density of polystyrene thin films measured by twin neutron reflectivity***, *Journal of Chemical Physics* **1998**, 108, 3798.
- [44] Koga, T.; Jerome, J.; Rafailovich, M. H.; Chu, B.; Douglas, J.; Satija, S. ***Supercritical fluid processing of polymer thin films: An X-ray study of molecular-level porosity***, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 128-130, 217-226.
- [45] Reiter, G. ***Dewetting as a probe of polymer mobility in thin films***, *Macromolecules* **1994**, 27, 3046.
- [46] Kamiya, Y.; Mizoguchi, K.; Naito, Y. J.; Takuji Hirose, ***Gas sorption in poly(vinyl benzoate)***, *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**, 24, 535.
- [47] Koros, W. J.; Paul, D. R. ***CO₂ sorption in poly (ethylene terephthalate) above and below the glass transition***, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1978**, 16, 1947.
- [48] Wang, X.; Sanchez, I. ***Anomalous sorption of supercritical fluids on polymer thin films***, *Langmuir* **2006**, 22, 9251.
- [49] Fisher, M. E.; Nakanishi, H.; ***Scaling theory for the criticality of fluids between plates***, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 5857.
- [50] Nakanishi, H.; Fisher, M. E. ***Critical point shifts in films***, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 3279.
- [51] Albano, E. V.; Binder, K. ***Phase Coexistence in Nanoscopically Thin Films Confined by Asymmetric Walls***, *J. Stat. Phys.* **2009**, 135, 991–1008.
- [52] Oka, T.; Ito, K.; He, C.; Dutriez, C.; Yokoyama, H.; Kobayashi, Y. ***Free Volume Expansion and Nanofoaming of Supercritical Carbon Dioxide Treated Polystyrene***, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 12191–12194.

Chapitre V : Etude du gonflement et de la cinétique de dégonflement des films minces exposés à du CO₂ supercritique

V-1- Introduction	206
V-2- Partie expérimentale : matériaux et techniques utilisés.....	207
V-3- Résultats et discussions	208
V-3-1-Gonflement des films minces de PS et quantité de CO₂ piégée dans les films	208
<i>V-3-1-a Effet de l'épaisseur initial sur le gonflement des films minces de PS</i>	208
<i>V-3-1-b Quantité de CO₂ piégée dans les films</i>	213
<i>V-3-1-c Effet de la vitesse de dépressurisation de la cellule sur le gonflement et sur la quantité de CO₂ piégée dans le film</i>	216
V-3-2 Evolution des films minces gonflés à leur retour à pression atmosphérique et température ambiante : cinétique de dégonflement de films	217
V-3-3 Discussions et Interprétations	221
V-4 Conclusion	224
<i>Références</i>	226

V-1 Introduction

Le gonflement des films minces de polymères exposés à des fluides a été étudié par plusieurs groupes durant les deux dernières décennies. Parmi toutes les études publiées celle de Koga et al. fait référence. Ils ont montré par réflectivité de neutrons que le gonflement des films de PS et de polybutadiène (PB) exposés à du CO₂-sc est d'autant plus grand que les films sont minces [1]. Ils invoquent que la grande compressibilité des fluides supercritiques dans une gamme particulière de pression et de température est responsable du gonflement anormal des films minces de polymères [2-4]. Beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'étude du comportement du gonflement de films minces réticulés [5,6] et non réticulés [7]. En utilisant la technique de résonance plasmonique de surface (RPS), Fishburn a rapporté l'adsorption in situ de CO₂-sc dans du PDMS [8]. A cet égard, la technique de réflectivité des rayons X (RRX) est rarement utilisée. Cette technique est néanmoins la technique la plus appropriée pour mesurer le gonflement de films d'épaisseur inférieure à 200 nm avec une très grande précision en raison de la large gamme d'accessibilité au vecteur d'onde de transfert q_z . En outre, l'analyse quantitative des données de RRX donne le profil de densité électronique (PDE) dans la direction normale à la surface du film [9-10]. Il est alors possible de déterminer la quantité de CO₂ piégée dans les films de polymère gonflés comme nous l'avons bien montré dans le chapitre précédent [11].

Mais à notre connaissance, les expériences cinétiques sur le rôle du temps et du taux de dépressurisation sur le gonflement des films minces de polymère et leur stabilité à long terme à condition ambiante n'ont pas été menées jusqu'ici.

Dans ce chapitre, nous allons suivre l'effet de l'épaisseur initiale du film ainsi que le taux de dépressurisation de la cellule sur le gonflement des films minces après exposition au

CO₂ supercritique pendant une heure à 80 bars et 35°C. Les films gonflés étant dans un état de non équilibre, nous allons suivre la cinétique de dégonflement de ces films jusqu'à atteindre un état plus stable.

V-2 Partie expérimentale : matériaux et techniques

utilisés

Les films minces de PS (Polymer Source Mw = 136k) de différentes épaisseurs (allant de 6,5 nm à 21 nm) ont été préparés en ajustant la concentration des solutions PS-toluène. Les films ont été déposés par spin-coating (Karl Suss) à 2000 tours par minute pendant 60 secondes sur des substrats de Si (100) nettoyés par traitement RCA qui est similaire au traitement Piranha détaillé au 2^{ème} chapitre. Dans le nettoyage RCA, les surfaces de Si (de taille $\approx 2 \times 2 \text{ cm}^2$) ont été rendues hydrophiles en les plongeant dans une solution mixte d'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH, Sigma-Aldrich, 25%), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, Acros Organics, 35%) et l'eau Milli-Q (H₂O: NH₄OH: H₂O₂ = 2:1:1, en volume) pendant 10 min à 100°C. Ensuite, les substrats ont été séchés avant de faire le revêtement par centrifugation (spin-coating). La technique de la RRX a été utilisée pour caractériser l'épaisseur et la qualité des films spin-coatés.

Les échantillons sont ensuite placés dans une cellule de pression (Equipements Separex) ayant un petit volume de 60 ml. Afin de s'assurer de l'absence d'impureté ou de l'air dans la cellule, nous avons purgé la cellule deux ou trois fois avec du CO₂ gaz (à une pression de ~5 bars). Nous avons ensuite pressurisé la cellule avec du CO₂ (Air Liquide, N45 : de pureté 99,9995%) à l'aide d'un générateur de pression manuel (SEPAREX). La cellule est chauffée à la température désirée à l'aide d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau dont la température est contrôlée à 0.1°C. La pression a été mesurée avec une précision de 0,1

bar. La pression et la température ont été fixées à 80 bars et 35°C respectivement pour être dans l'état supercritique. La dépressurisation de la cellule est contrôlée par l'ouverture d'une vanne après 1 heure d'exposition des échantillons. Le temps de dépressurisation a été fixé à 2 mn.

La technique de caractérisation des ces films avant et après exposition au CO₂-sc est la RRX. Plus d'informations sur cette technique ainsi que sur l'appareillage ont été rapportées dans les chapitres précédents (II et III).

Nous étudions dans ce qui suit les effets de la pression de CO₂ sur la dilatation unidimensionnelle des films minces de PS.

V-3 Résultats et discussions

V-3-1-Gonflement des films minces de PS et quantité de CO₂ piégée dans les films

V-3-1-a Effet de l'épaisseur initiale sur le gonflement des films minces de PS

Nous présentons à la figure V-1 les données de la RRX observées et calculées avant et après exposition des films de différentes épaisseurs au CO₂-sc.

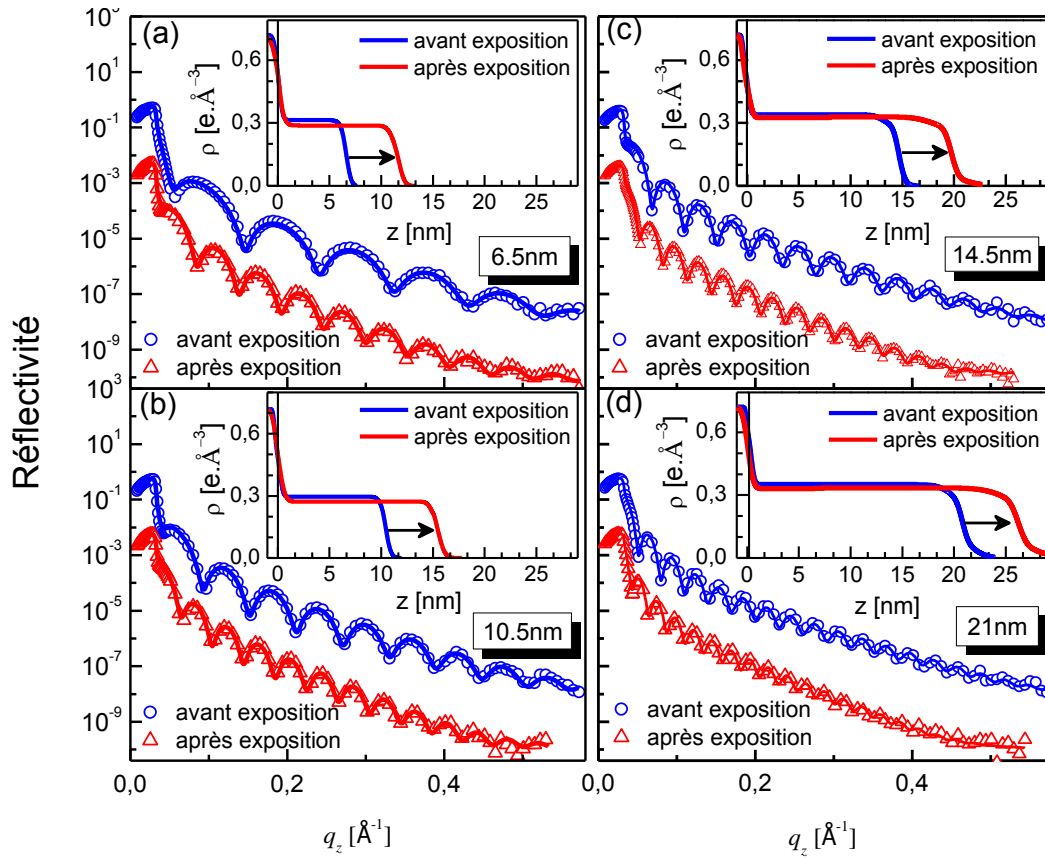


Figure V-1 : Les données expérimentales de RRX (symboles) et des courbes ajustées (trait plein) des films de PS d'épaisseur (a) 6,5 nm, (b) 10,5 nm, (c) 14,5 nm et (d) de 21 nm avant (couleur bleu) et après (couleur rouge) exposition au CO₂-sc (les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté). Encarts: les PDE correspondants. Les flèches indiquent le gonflement des films. Tous les échantillons ont été dépressurisés en moins de 2 minutes et caractérisés par XRR juste après la dépressurisation.

Il est clair sur cette figure que les franges de Kiessig des films exposés au CO₂-sc ont une période plus courte que celle des films non exposés. Ce constat prouve que les films exposés au CO₂-sc présentent un gonflement rémanent après la dépressurisation. Pour obtenir les profils de densité électronique, toutes les courbes de réflectivité ont été analysées par la technique matricielle à l'aide du programme *Reflxt15* (Gibaud et Vignaud). Il est évident que tous les films sont sensiblement gonflés comme indiqué par des flèches sur les PDE présentés dans les encarts de la figure V-1.

La figure V-2 montre le gonflement résultant en fonction de l'épaisseur initiale. Le gonflement relatif rémanent a été déterminé à partir de l'équation suivante:

$$S_w(\%) = \frac{H_f - H_i}{H_i} * 100\% \quad (Eq. V-1)$$

où H_i et H_f indiquent l'épaisseur du film avant et après exposition du CO_2 respectivement à partir de l'analyse des données de RRX.

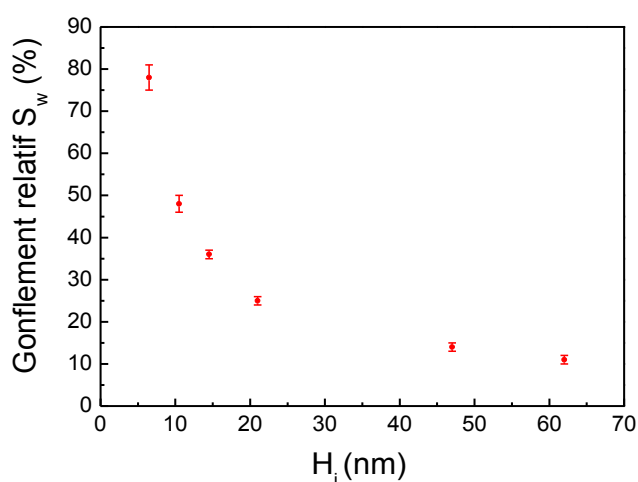


Figure V-2 : Le gonflement relatif S_w (%) des films suite à la dépressurisation rapide en fonction de l'épaisseur initiale du film H_i .

Partant de la figure V-2, il est clair que le pourcentage du gonflement dépend de l'épaisseur initiale du film et que la capacité de gonflement pour les films plus épais est inférieure à celle des films plus minces. Un comportement anormal dans le pourcentage de gonflement des films minces ($h < 100$ nm) est fréquemment observé dans les régions de pression où le CO_2 présente une grande compressibilité et des fluctuations de densité. Ce phénomène a été rapporté dans plusieurs études, y compris pour le PS [1,12] et le PMMA [13].

Une fois de plus cette observation confirme que les films minces se comportent très différemment des mêmes polymères en masse puisque ce comportement de gonflement anormal n'a pas été observé dans l'état massique. Le mécanisme du maximum de gonflement n'est pas entièrement clair. Sirard et al. [12] ont affirmé que le maximum anormal ne pouvait être attribué à un facteur unique parmi les suivants: l'excès d'adsorption de CO_2 à la surface du polymère, la sorption du CO_2 dans la couche massique du polymère et l'interaction du CO_2 avec le substrat. Au contraire, ils ont expliqué que le gonflement maximal provient des inhomogénéités dans la concentration de CO_2 à partir de la surface libre du polymère s'étendant jusqu'au substrat en raison de l'augmentation de la compressibilité isotherme du dioxyde de carbone. La solubilité du CO_2 dans le film de polymère diminue lorsque la compressibilité augmente conduisant à des domaines riches en CO_2 et riches en PMMA dans le film. Koga et al. ont proposé une autre explication à ce gonflement anormal. Les auteurs [1,14-15] ont considéré que le phénomène pourrait s'expliquer par une amélioration de la solubilité du CO_2 causée par une amélioration de la densité du dioxyde de carbone à travers la ligne de la fluctuation de densité au-dessus du point critique. Les grandes fluctuations de densité du CO_2 près de la ligne de fluctuation de densité améliorent considérablement le gonflement et la solubilité des films minces de polymères.

Cependant ces explications ne prennent pas en compte l'épaisseur du film. Il est donc naturel de nous poser la question suivante: Pourquoi le gonflement anormal se produit-il à des épaisseurs inférieures à 50 nm? Les explications données ci-dessus sont concentrées sur les propriétés des fluides critiques, sous-estimant ainsi l'importance du confinement et des effets de surfaces dans la phase polymérique. Dans la figure V-2, nous constatons que l'écart de la courbe du gonflement relatif $S_w(\%)$ se produit à partir d'une épaisseur inférieure à ~ 50 nm. En effet, pour des films plus épais, lorsque le film est proche de l'état massique, le pourcentage de gonflement demeure essentiellement inchangé ou trop faible. Rappelons ici que nous avons

tracé, dans le chapitre III, l'évolution de la densité volumique des films minces de PS en fonction de l'épaisseur (figure V-3).

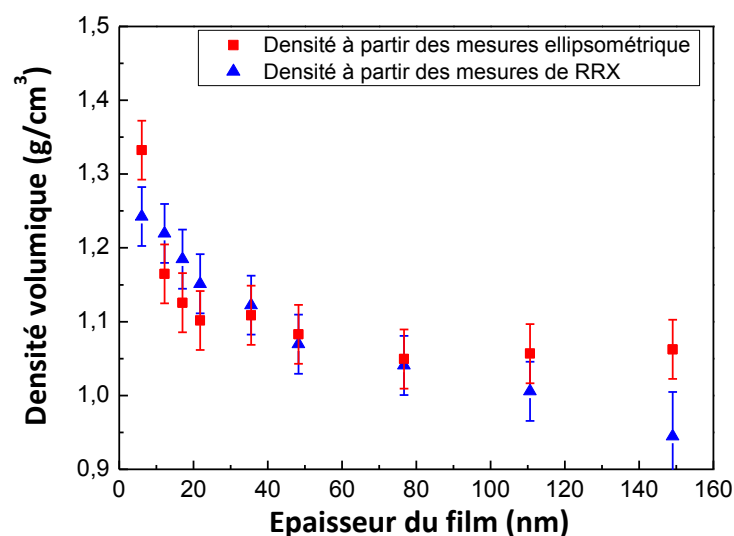


Figure V-3 : Evolution de la densité volumique en fonction de l'épaisseur initial du film (voir chapitre III)

Nous remarquons que l'écart des évolutions se produit pratiquement à partir de la même épaisseur citée précédemment (~50nm). Nous affirmons, donc, que ce comportement (gonflement anormal) repose sur un effet de confinement. En réduisant l'épaisseur d'un film, les enchevêtrements des chaînes de polymères sont perturbés [16-20]. La présence d'une surface libre et d'un substrat impénétrable entraîne une distribution non homogène de la densité dans les couches minces. En admettant cette dernière hypothèse, nous pouvons attribuer le gonflement anormal des films minces au gonflement d'une couche compactée à l'interface avec le substrat lorsque l'on augmente la pression jusqu'au point critique. La diffusion et la dynamique des chaînes de polymère sont considérablement améliorées dans la région hautement compressible, qui devrait être fortement associée à une concentration de CO₂ plus élevée ainsi qu'à une plastification du PS. Il est bien connu que le CO₂ agit comme un agent plastifiant du PS à haute pression [21], ce qui facilite les mouvements moléculaires qui favorisent l'étirement des chaînes confinées du polymère. Après dépressurisation rapide, la structure interne du film est gelée (vitrification) et les films restent gonflés.

Un effet complémentaire qui pourrait également affecter le gonflement est le rôle éventuel joué par les chaînes désenchevêtrées dans les films minces de polymères. Les films minces sont préparés par spin-coating à partir de solutions très diluées avec des concentrations aussi faibles que la concentration de chevauchement (C^*) [22-25]. Au cours du processus du spin-coating, à partir de la solution diluée, le séchage rapide peut empêcher les chaînes de réaliser une interpénétration totale avant vitrification. Il en résulte au final, un film séché ayant un degré d'enchevêtrement inférieur à celui du polymère massique. Ce phénomène a été confirmé par des expériences récentes sur l'étude de la viscosité des films de polystyrène fraîchement spin-coatés sur substrats de silicium [21,26-27]. Cette réduction de l'enchevêtrement entre les chaînes augmente probablement leur mobilité, ce qui facilite le gonflement du film. En outre, dans les conditions du CO_2 -sc, les chaînes de PS mal ou peu enchevêtrées dans les films minces seront facilement étirées/gonflées comme un véritable système de brosse tandis que dans les films assez épais, le gonflement sera freiné par les liens physiques entre les segments des chaînes enchevêtrées.

Compte tenu de cette discussion, le compactage ainsi que le désenchevêtrement des chaînes peuvent favoriser l'augmentation du gonflement dans l'état confiné.

Nous discutons cependant dans le paragraphe suivant des conséquences du gonflement des films.

V-3-1-b Quantité de CO_2 piégée dans les films

Nos analyses quantitatives montrent que le gonflement est accompagné d'une légère diminution de la densité électronique des films gonflés. Ce constat peut être compris si nous supposons qu'il existe une compétition entre le gonflement qui produit une diminution de la densité électronique du PS d'une part et l'apport de molécules de CO_2 piégées qui augmente la

densité électronique de tout le film d'autre part. Les deux effets sont extrêmement difficiles à décorréler dans ce type d'expérience. Plus de détails sur ce phénomène ont été expliqués dans le chapitre précédent là où nous avons mis en évidence l'existence de molécules de CO₂ piégées dans le film gonflé. Une investigation détaillée dans laquelle nous pouvons distinguer la présence de molécules de CO₂ à l'intérieur du film serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse. Cela pourrait être possible avec la réflectométrie des neutrons.

Néanmoins, nous avons constaté que la quantité totale d'électrons dans le film n'est pas conservée avant et après exposition au CO₂-sc comme le montre le tableau suivant (tableau V-1) :

Films	Densité surfacique du film (e ⁻ /Å ²)		Densité surfacique du CO ₂ piégée dans le film (e ⁻ /Å ²)	Rugosité de surface du film (Å)		Rugosité de l'interface du film (Å)	
	Avant	Après		Avant	Après	Avant	Après
6.5 nm	21	34	13	3.7	5.5	3.0	4.0
10.5 nm	31	42	11	3.8	5.0	4.0	4.8
14.5 nm	50	65	15	4.5	5.5	4.0	4.3
21 nm	74	87	13	5.0	6.5	3.9	4.5
6.8 nm (dép lente)	20	23	3	5.4	6	3.7	4.5

Tableau V-1: Tableau illustrant différents paramètres, tels que la densité surfacique de la matière dans les films, la densité surfacique du CO₂ piégée après exposition, la rugosité de surface supérieure et de l'interface du film avec le substrat avant et après exposition au CO₂-sc obtenue à partir de l'analyse des données de réflectivité des rayons X. Les densités surfaciques sont obtenues conformément aux équations présentées au chapitre IV.

Nous pouvons calculer à partir du PDE une grande augmentation dans la densité électronique du film par rapport à celle du polymère seul gonflé. Comme nous l'avons bien

expliqué dans le chapitre précédent, ceci peut être quantifié en utilisant le concept de la densité électronique surfacique puisque la surface du film reste constante. Le nombre total d'électrons par unité de surface dans le film de 6,5 nm est de $\approx 21 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ et $\approx 34 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ avant et après exposition, respectivement (voir tableau V-1). L'augmentation de la densité surfacique de $13 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ est attribuée aux molécules de CO_2 piégées dans le film. Pour les autres films, d'épaisseurs 10,5 nm, 14.5 nm et 21 nm, l'excès de densité surfacique due aux molécules de CO_2 piégées est respectivement de $11 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$, $15 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ et $13 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$.

En plus de l'augmentation de la densité surfacique, l'exposition au CO_2 provoque une augmentation de la rugosité de la surface libre du film ainsi que celle de l'interface film/substrat (tableau V-1). Probablement, les films subissent des changements morphologiques ou un changement dans l'enchevêtrement des chaînes de polymère en raison de la forte interaction du CO_2 -sc avec les films de PS.

Toutefois l'explication de ce gonflement rémanent ainsi que le calcul de la quantité de CO_2 piégée dans le film restent malheureusement des sujets à caution car les dernières expériences que nous avons réalisées en mai 2013 à l'ESRF ont montré que la surface des films pouvait parfois être contaminée par une couche provenant sans doute de la dissolution d'un joint contenu dans le compresseur dès que l'on passe dans l'état supercritique. De ce fait, nous ne pouvons pas réellement conclure sur ce sujet avant de reproduire les résultats présentés précédemment. Il conviendra de reprendre ces expériences en nous assurant qu'il n'y a aucune pollution sur un substrat de silicium exposé à du CO_2 dans l'état supercritique.

V-3-1-c Effet de la vitesse de dépressurisation de la cellule sur le gonflement et sur la quantité de CO₂ piégée dans le film

Comme il ya une forte dépendance de S_w avec l'épaisseur, nous devons comparer les films d'épaisseur similaire afin d'examiner le rôle du taux de dépressurisation. La figure V-4 montre le gonflement d'un autre film d'épaisseur 6,8 nm dont la dépressurisation a été effectuée beaucoup plus lentement (1 heure au lieu de 2mn). Nous observons dans ce cas une très faible valeur de $S_w \approx 35 \%$. Cela correspond à une augmentation d'épaisseur de 6,8 nm à 9,2 nm. C'est beaucoup moins que celle du film de même épaisseur dépressurisé rapidement en 2 minutes (pour le film de 6,5nm d'épaisseur, S_w est de $\approx 78 \%$, montré dans la figure V-1), même si nous avons suivi la même procédure, sauf pour le taux de dépressurisation. En outre, la densité surfacique du film qui était $\approx 20 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ avant exposition, passe à $\approx 23 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ après exposition (voir tableau V-1). Ainsi, la quantité piégée de CO₂ est de seulement $3 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$. Cette quantité est ainsi beaucoup plus petite que celle du film dépressurisé rapidement pour une même épaisseur. Pour ce type de dépressurisation, la rugosité de la surface libre et de l'interface film/substrat augmente aussi légèrement en raison de l'exposition.

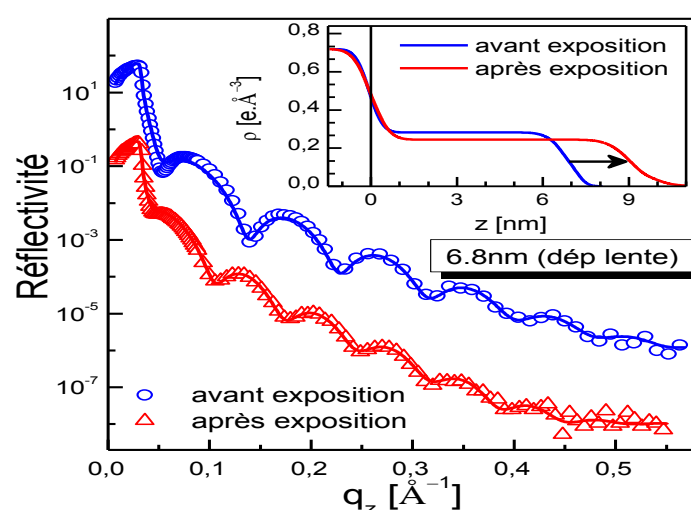


Figure V-4 : Les données expérimentales de RRX (symboles) et des courbes ajustées associées (trait plein) d'un film de PS d'épaisseur 6,8 nm, qui est dépressurisé lentement, avant (couleur bleu) et après (couleur rouge) exposition au CO₂-sc (les courbes sont décalés verticalement pour plus de clarté). Encart: le PDE

correspondant. La flèche indique le gonflement du film. Tous les échantillons ont été dépressurisés en 1 heure et caractérisés par XRR juste après la dépressurisation

Dans le chapitre précédent, nous avons montré par des mesures de RRX in-situ de 0 à 80 bars qu'un dégonflement apparaît au cours de la dépressurisation de la cellule et qu'une hystérésis existe entre le cycle de pressurisation et de dépressurisation. Dans ce qui suit, nous allons montrer que le dégonflement existe même après dépressurisation totale de la cellule et retour aux conditions ambiantes de pression et de température. Nous montrons de plus que ce dégonflement évolue en fonction du temps et qu'il est en grande partie fonction de la vitesse de dépressurisation de la cellule.

V-3-2- Evolution des films minces gonflés à leur retour à pression atmosphérique et température ambiante : cinétique de dégonflement de films

Nous présentons maintenant l'évolution en fonction du temps des courbes de la RRX des films gonflés après exposition au CO₂-sc. La figure V-5 montre l'évolution des courbes de RRX et des PDE correspondants pour les films gonflés par dépressurisation rapide (2 minutes) de la cellule.

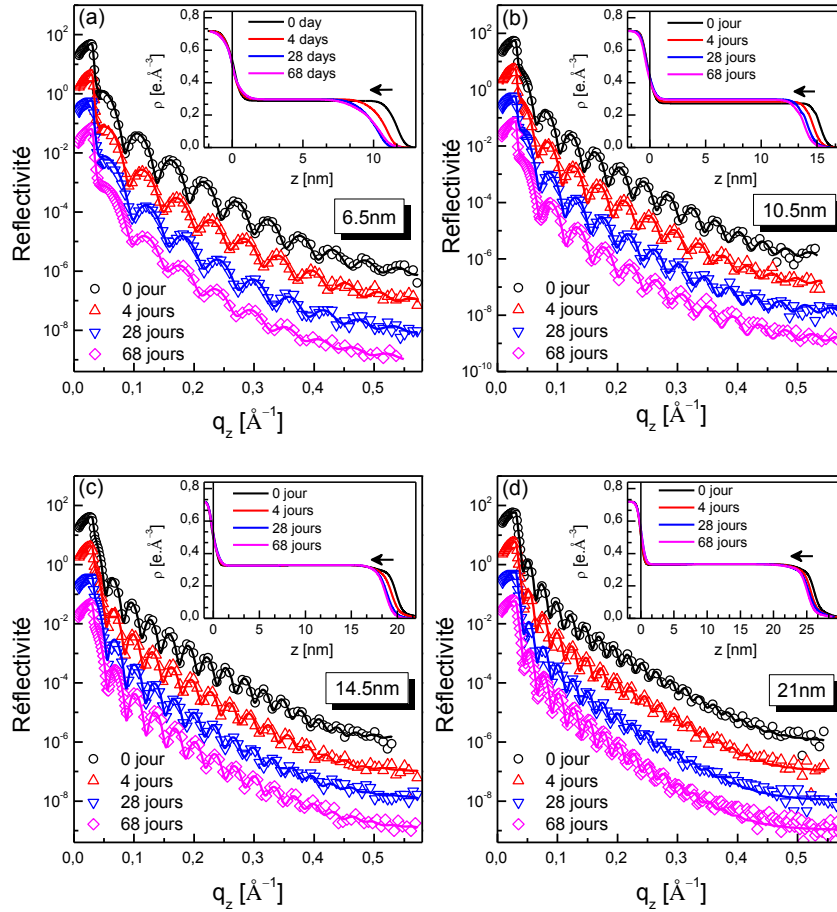


Figure V-5. L'évolution en fonction du temps des courbes de RRX (symboles) et des courbes ajustées (trait plein) des films de PS gonflés après une dépressurisation rapide. L'épaisseur initial des films et de (a) 6,5 nm, (b) 10,5 nm, (c) 14,5 nm et (d) 21 nm (les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté). Encarts: les PDE correspondants. Le dégonflement est indiqué par des flèches.

Nous observons un décalage clair des franges de Kiessig avec le temps. Ce décalage se fait vers les valeurs les plus élevées de q_z pour l'ensemble des films ce qui correspond à une diminution de l'épaisseur du film. Ceci est également visible dans les PDE (indiqué par des flèches). Toutefois, cette diminution a tendance à se stabiliser avec le temps. Pour étudier l'effet du taux de dépressurisation de la cellule sur ce dégonflement, nous avons aussi choisi d'étudier l'évolution des courbes de RRX et des PDE en fonction du temps pour un film dépressurisé lentement (1 heure). L'épaisseur initiale de ce film est de 6.8 nm. L'évolution est présentée à la figure V-6. Contrairement aux films obtenus après une dépressurisation rapide,

nous remarquons clairement que la diminution de l'épaisseur ou le dégonflement avec le temps est très faible, ce qui justifie la bonne stabilité de ce film.

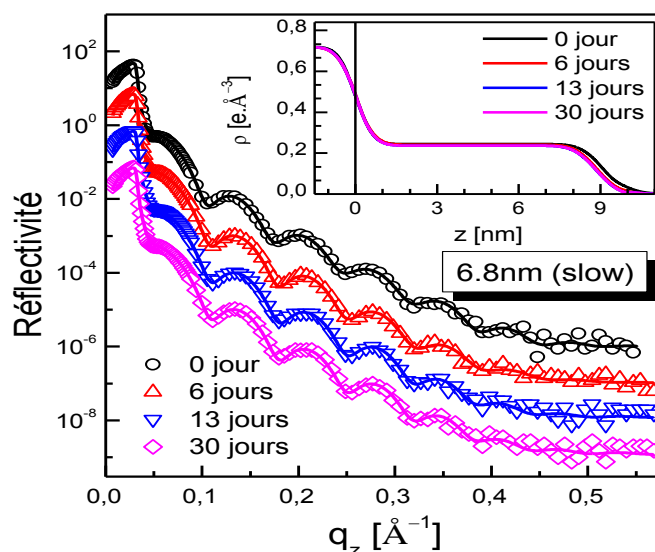


Figure V-6. Les courbes de RRX pour différents temps d'évolution (différents symboles) et les courbes ajustées (trait plein) pour un film de PS de 6,8 nm d'épaisseur initial et gonflé suite à une dépressurisation lente de la cellule. Les courbes sont décalées verticalement pour plus de clarté. Encart: Les PDE correspondants.

Pour comprendre quantitativement le mécanisme de dégonflement et la stabilité des films gonflés par exposition au CO₂-sc, nous traçons dans la figure V-7 le gonflement relatif à un instant t donnée $S_f(t)$ ainsi que le dégonflement relatif, ΔS , qui est défini comme $\Delta S = S_w - S_f(t)$, en fonction du temps. S_w et $S_f(t)$ représentent le gonflement observé immédiatement après la dépressurisation (le gonflement relatif donné dans la figure V-2) et celui après un certain intervalle de temps, respectivement. Il est évident à partir de la figure V-7a que $S_f(t)$ diminue avec le temps. En plus, pour un temps t donné, S_f est toujours plus grand pour une épaisseur du film plus petite. Ceci implique que ΔS , illustré à la figure V-6a, est également dépendant du temps et qu'il est plus grand lorsque le film est plus mince. De plus, le dégonflement relatif dépend fortement du taux de dépressurisation du film. Les films dépressurisés rapidement montrent un ΔS beaucoup plus élevé par rapport aux films dépressurisés lentement.

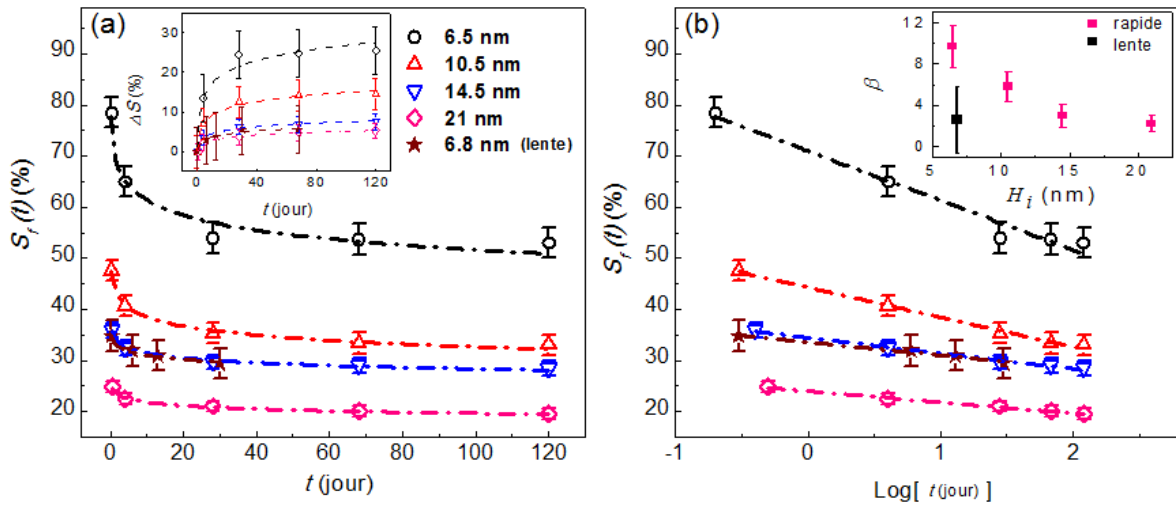


Figure V-7. (a) Le gonflement $S_f(t)$ de différents films dépressurisés rapidement (symboles ouverts) et d'un film dépressurisé lentement (symbole solide) en fonction du temps (t). Encart: dégonflement ΔS des différents films en fonction du temps. Traits mixtes passant par les données de $S(t)$ et ΔS sont les courbes analysées en utilisant l'Eq V-2. (b) Evolution de $S(t)$ en fonction du temps t en échelle logarithmique. Encart: Taux de relaxation en l'épaisseur relative (β) en fonction de l'épaisseur initial du film H_i .

Afin de quantifier l'évolution temporelle de $S_f(t)$ pour des films de différentes épaisseurs et de différents taux de dépressurisation, nous avons exprimé la décroissance en gonflement, c'est à dire le dégonflement qui est considéré ici comme une relaxation du film, par une loi logarithmique (en pointillé sur la figure V-7a) comme [28-29]

$$S_f(t) = \alpha + \beta \cdot \log(t) \quad (\text{Eq. V-2})$$

où α est une constante qui signifie physiquement la capacité de gonflement conservé dans le film, après un jour de la dépressurisation (lorsque $t=0$) et β est le taux de dégonflement ou de relaxation de l'épaisseur relative. Puisque notre étude porte sur la relaxation dans les conditions ambiantes, β dicte la détente isotherme (à température ambiante) et isobares (à pression atmosphérique) des films gonflés de polymère. ΔS , défini précédemment, est également tracé dans l'encadré de la figure V-6a en fonction du temps pour les différents films. Il montre clairement que le dégonflement prédomine dans les films ultraminces

dépressurisés rapidement par rapport aux films plus épais et dépressurisés plus lentement. Cependant, dans la figure V-7b, $S_f(t)$ est tracé en fonction de $\log(t)$ afin de visualiser le taux de relaxation, β , qui peut être obtenu à partir de la pente de la courbe linéaire soit $\beta = dS_f(t)/d\log(t)$. Il est évident à partir de ce chiffre qu'il y a une différence remarquable dans les pentes des différents films. Nous avons donc tracé les valeurs de β obtenues pour les différents films en fonction de l'épaisseur initiale du film, H_i , dans l'encart de la figure V-7b. En effet, nous observons une différence significative dans les valeurs de β qui sont plus grandes dans les films minces et dépressurisés rapidement. Ceci implique que le taux de dégonflement/relaxation est plus rapide dans les films minces dépressurisés rapidement.

V-3-3 Discussions et Interprétations

Il est bien connu que le PS est dans un état vitreux à condition ambiante. Cela signifie que les molécules de PS peuvent vibrer légèrement en raison de l'agitation thermique atomique, mais qu'elles ne présentent pas de mouvements segmentaires au cours desquels une grande partie de la molécule se déplace (sauf sur une très longue période de temps). Ainsi, lorsque les polymères sont à l'état vitreux, ils sont généralement durs, rigides et cassants. Dans le cas des films minces de PS exposés à du CO₂-sc, nous constatons que l'épaisseur des films diminue considérablement dans un intervalle de temps très court après la dépressurisation rapide, même si ils sont maintenus dans les conditions ambiantes (schématisé sur la figure V-8a). Ceci pourrait être attribué à l'effet de plastification du CO₂ qui est connu pour faciliter les mouvements moléculaires, laissant entendre que les films ne parviennent pas à l'état vitreux habituel après une dépressurisation rapide ou qu'ils sont dans un état de non-équilibre ou métastable. Dans la cellule de CO₂-sc, la pression et la température sont maintenues à 80 bars et 35°C respectivement. Cette pression est beaucoup plus élevée que la pression de transition vitreuse P_g à 35°C. Ainsi le PS est dans l'état caoutchouteux dans de

telles conditions. Au cours de la dépressurisation, la pression descend en dessous de P_g et le PS devrait revenir à son état vitreux. Dans le cas de la dépressurisation rapide, la pression passe soudainement de 80 bars à une pression en dessous de P_g et les molécules de CO_2 sont probablement piégées à l'intérieur du film. Ce dernier point est appuyé par le fait que les films restent gonflés et présentent un excès de densité électronique par rapport au film initial [11]. Notons cependant que la présence de molécules de CO_2 à l'intérieur du film n'a pas encore été mise en évidence par des méthodes directes telles que la spectroscopie Raman ou IR en raison de la très faible épaisseur des films. Leur présence est déduite uniquement à partir du calcul de l'excès de la densité électronique observé dans le profil de densité électronique. Notre observation expérimentale montre que les films dépressurisés rapidement sont plus gonflés que ceux dépressurisés lentement après la dépressurisation complète. Au cours de la dépressurisation rapide, la pression atteint très rapidement la pression ambiante, de telle façon que les films ne peuvent pas atteindre un état d'équilibre. Au contraire, la dépressurisation lente favorise l'équilibre entre le film et les molécules de CO_2 . Cela explique certainement le mouvement possible des chaînes de polymère lors de la dépressurisation ce qui permet la libération progressive des molécules de CO_2 en contact avec les chaînes de PS. En conséquence, les films fortement gonflés sont obtenus après une dépressurisation rapide contrairement à ce qui est observé pour la dépressurisation lente.

En outre, ces films présentent un dégonflement qui suit une loi logarithmique avec le temps. Physiquement, ce problème pourrait être analogue à la relaxation des polymères qui sont refroidis rapidement en dessous de leur T_g au point que la matrice se fige [30]. Dans cet état, les polymères ne peuvent pas atteindre leur état d'équilibre et en conséquence un relâchement structurel vers l'état d'équilibre se produit même si la température est abaissée en dessous de T_g . D'autre part, si le polymère est refroidi très lentement alors on obtient un état d'équilibre du polymère. Le présent chapitre porte sur la relaxation qui se produit dans les

polymères qui ont subi un grand stress dû au gonflement considérable lors du piégeage des molécules de CO_2 entre les chaînes ainsi qu'aux interactions qu'avec l'environnement supercritique du CO_2 au sein de la cellule. Ainsi, d'un point de vue fondamental, l'interprétation repose sur la compréhension des mécanismes de relaxation des polymères étirés sous grand stress. Comme le taux de relaxation est influencé par la mobilité segmentaire des chaînes de polymère, les mesures de la vitesse de relaxation des films gonflés sous CO_2 -sc fournissent un moyen pour sonder la mobilité moléculaire dans des systèmes confinés. Un point très important est de savoir comment les chaînes s'approchent de leur état d'équilibre. Ceci est généralement mesuré par rhéologie sur des polymères massiques. Dans le cas de films ultraminces cette technique n'est plus utilisable. La conformation des chaînes peut être considérée comme une chaîne de gouttes (blob) et donc le comportement de relaxation est dû au réarrangement des gouttes. La relaxation est très rapide au début, mais ralentit au court du temps quant les chaînes se rapprochent de leur configuration stable. C'est ce qui explique la décroissance logarithmique de l'épaisseur totale avec le temps de vieillissement. Par conséquent, dans ce cas, il est tout à fait raisonnable de considérer que les chaînes de PS sont en train de se détendre avec le temps ce qui est facilité par l'effet plastifiant de CO_2 ou par des vides intégrés entre les chaînes du polymère. Dans certains cas, comme pour les films spin-coatés de PMMA, une diminution progressive de l'épaisseur avec le temps a été montrée. Cette diminution a été attribuée à la relaxation structurale des chaînes de polymère en plus de la désorption simultanée du solvant [28]. Ceci est en parfait accord avec nos résultats vu que la détente semble être accompagnée de la diffusion du solvant (qui n'est autre que le CO_2 piégé) à l'extérieur du film car la densité surfacique du CO_2 diminue dans le temps comme le montre la figure V-8b. Plus le film s'approche de son état stable, plus la relaxation est faible. La relaxation des chaînes de polymère, qui est mise en évidence par le dégonflement, commence dans la cellule pendant la dépressurisation. Au cours de la dépressurisation lente,

les chaînes de PS sont en équilibre avec les molécules de CO₂ ce qui favorise une meilleure relaxation d'où un gonflement plus petit.

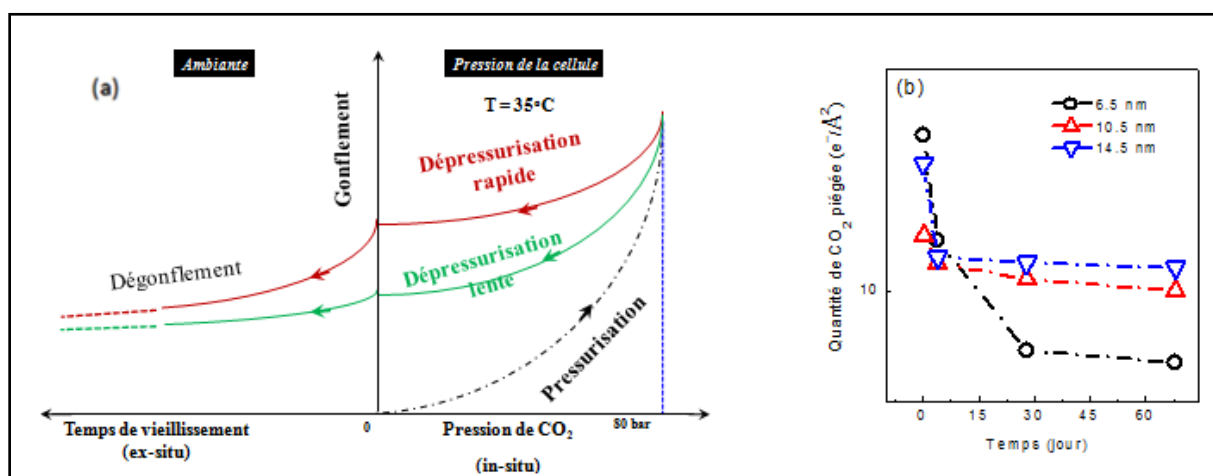


Figure V-8. (a) Représentation schématique de gonflement (in-situ et ex-situ) et son évolution dans le cas de deux films d'épaisseur similaire l'un dépressurisé rapidement et l'autre lentement. (b) Quantité de CO₂ (densité surfacique) piégée en fonction du temps pour trois films de PS de différentes épaisseurs.

V-4- Conclusion

Nous avons effectué des mesures de RRX pour suivre le gonflement et la stabilité des films de PS gonflés après exposition au CO₂-sc pour différentes épaisseurs. Les films minces présentent une plus grande capacité de gonflement et de dégonflement au cours du temps que les films épais. Cet effet est fortement dépendant du taux de dépressurisation. La dépressurisation rapide augmente considérablement non seulement le gonflement du film mais aussi la cinétique de dégonflement au cours du temps. A cause de la dépressurisation rapide, les films sont dans un état métastable qui permet encore la mobilité des chaînes de polymère pour la relaxation. D'autre part, les films dépressurisés lentement sont plus dans un état vitreux qui inhibe la poursuite du mouvement des chaînes de polymère. En outre, nous avons mis en évidence la dépendance du gonflement et du dégonflement à l'épaisseur initiale

du film. Les différentes valeurs de β observées dans les films ayant différentes épaisseurs et vitesses de dépressurisation suggèrent que le taux de dégonflement ou d'instabilité de l'épaisseur relative est fortement lié à l'épaisseur initiale et à la cinétique de dépressurisation du film. Nous avons ainsi montré que nous pouvons régler la capacité de gonflement et la stabilité des films PS non seulement par variation de la pression à l'intérieur de la cellule, mais aussi en faisant varier la vitesse ou le temps de dépressurisation de la cellule.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'évolution de la T_g dans ces films minces gonflés au CO_2 .

Références

- [1] Koga, T.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Zhang, Y.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K.; *The role of elasticity in the anomalous swelling of polymer thin films in density fluctuating supercritical fluids*, *Macromolecules* **2003**, 36, 5236-5243.
- [2] Benkoski, J. J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; *Model for the fracture energy of glassy polymer–polymer interfaces*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 2377-2386.
- [3] Besancon, B. M.; Soles, C. L.; and Green, P. F. *Glass Transition of Miscible Binary Polymer-Polymer Thin Films*, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 057801-1-4.
- [4] Bodycomb, J.; Funaki, Y.; Kimishima, K.; Hashimoto, T.; *Single-grain lamellar microdomain from a diblock copolymer*, *Macromolecules* **1999**, 32, 2075-2077.
- [5] Shim, J. J.; Johnston, K. P. *Adjustable solute distribution between polymers and supercritical fluids*, *AIChE J.* **1989**, 35, 1097-1106.
- [6] Fleming, G. K.; Koros, W. J.; *Dilation of polymers by sorption of carbon dioxide at elevated pressures. 1. Silicone rubber and unconditioned polycarbonate*, *Macromolecules* **1986**, 19, 2285-2291.
- [7] Sirard, S. M.; Green, P. F.; Johnston, K. P.; *Spectroscopic ellipsometry investigation of the swelling of poly(dimethylsiloxane) thin films with high pressure CO₂*, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 766-772.
- [8] Fishburn, G. D. *Adsorption of Poly (dimethylsiloxane) from Supercritical Carbon Dioxide*; Thesis; University of Massachusetts - Amherst: Amherst, **1999**.
- [9] Daillant, J.; Gibaud, A. *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer: Berlin Heidelberg, **2009**.
- [10] Gibaud, A.; Chebil, M. S.; Beuvier, T. ; *X-Ray Reflectivity*, in *Surface Science Techniques*, Eds. Bracco, G.; Holst, B. Springer: Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [11] Chebil, M. S.; Vignaud, G.; Grohens, Y.; Konovalov, O.; Sanyal, M. K.; Beuvier, T.; Gibaud, A., *In Situ X-ray Reflectivity Study of Polystyrene Ultrathin Films Swollen in Carbon Dioxide*, *Macromolecules* **2012**, 45, 6611-6617.

- [12] Sirard, S. M.; Ziegler, K. J.; Sanchez, I. C.; Green, P. F.; Johnston, K. P.; **Anomalous properties of poly (methyl methacrylate) thin films in supercritical carbon dioxide**, *Macromolecules* 2002, 35, 1928
- [13] Chabal, Y. J.; Higashi, G. S.; Raghavachari, K.; Burrows, V. A.; **Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology**, *J. Vac. Sci. Technol. A* 1989, 7, 2104–2108.
- [14] Koga, T.; Akashige, E.; Reinstein, A.; Bronner, M.; Seo, Y. S.; Shin, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Satija, S. K. *Physica B: Condensed Matter* (Amsterdam, Netherlands) 2005, 357, (1-2), 73-79.
- [15] Koga, T.; Seo, Y.-S.; Zhang, Y.; Shin, K.; Kusano, K.; Nishikawa, K.; Rafailovich, M. H.; Sokolov, J. C.; Chu, B.; Peiffer, D.; Occhiogrosso, R.; Satija, S. K.; **Density-fluctuation-induced swelling of polymer thin films in carbon dioxide**, *Physical Review Letters* 2002, 89, (12), 125506/1-125506/4.
- [16] J.Y. Lee, K. E. Su, E.P. Chan, Q. Zhang, T.Emrick, and A.J. Crosby, **Impact of surface-modified nanoparticles on glass transition temperature and elastic modulus of polymer thin films**, *Macromolecules*, 40, 7755-7757 (2007).
- [17] J Baschnagel and F Varnik, **Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry**, *J. Phys.: Condens. Matter* 17, R851 (2005).
- [18] Hudzinskyy, D., Lyulin, A. V., Baljon, A. R., Balabaev, N. K., & Michels, M. A, **Effects of Strong Confinement on the Glass-Transition Temperature in Simulated Atactic Polystyrene Films**, *Macromolecules* 44.7 (2011): 2299-2310.
- [19] J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Muller-Buschbaum, **Solvent Content in Thin Spin-Coated Polystyrene Homopolymer Films**, *Macromolecules* 2009, 42, 337-344.
- [20] Y Grohens, L Hamon, G Reiter, A Soldera, Y Holl, **Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films**, *Europ. Phys. J. E*, 8, 217 (2002).
- [21] Tsui, O. K. C.; Wang, Y. J.; Lee, F. K.; Lam, C.-H.; Yang, Z. **Equilibrium pathway of spin-coated polymer films**, *Macromolecules* 2008, 41, 1465–1468.
- [22] Ata, S.; Muramatsu, M.; Takeda, J.; Ohdaira, T.; Suzuki, R.; Ito, K.; Kobayashi, Y.; Ougizawa, T. **Free volume behavior in spincast thin film of polystyrene by energy variable positron annihilation lifetime spectroscopy**, *Polymer* 2009, 50 (14), 3343–3346.

- [23] Vignaud, G.; Bardeau, J.-F.; Gibaud, A.; Grohens, Y., **Multiple glass-transition temperatures in thin supported films of isotactic PMMA as revealed by enhanced Raman scattering**, *Langmuir* 2005, 21, 8601.
- [24] S. Ata, K. Ito, Y. Kobayashi, T. Ougizawa, **Possible origin of reduced glass transition temperatures of spin-cast ultrathin polystyrene films**, *Chem. Phys. Lett.*, 517 (2011), p. 68
- [25] G. Strobl, **The Physics of Polymers**, Springer, 2006.
- [26] Barbero, D. R.; Steiner, U.; **Nonequilibrium polymer rheology in spin-cast films**, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 248303.
- [27] R.N. Li, A. Clough, Z. Yang, O.K.C. Tsui, **Equilibration of polymer films cast from solutions with different solvent qualities**, *Macromolecules* 45, 1085 (2012).
- [28] Richardson, H.; López-García, Í.; Sferrazza, M.; Keddie, J. L.; **Thickness dependence of structural relaxation in spin-cast, glassy polymer thin films**, *Phys. Rev. E* 2004, 70, 051805-1-8.
- [29] Priestley R. D.; Ellison C. J.; Broadbelt L. J.; Torkelson J. M.; **Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between**, *Science* 2005, 309, 456-459.
- [30] Frank, C. W.; Rao, V.; Despotopoulou, M. M.; Pease, R. F. W.; Hinsberg, W. D.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F.; **Structure in thin and ultrathin spin-cast polymer films**, *Science* 1996, 272, 912-915.

Chapitre VI : Evolution de la température de transition vitreuse des films gonflés au CO₂

VI-1 Introduction	230
VI-2 Résultats et discussions.....	231
<i>VI-2-1 Evolution de la Tg dans les films minces gonflés au CO₂.....</i>	<i>231</i>
<i>VI-2-2 Evolution des films minces gonflés après recuit sous vides</i>	<i>235</i>
VI-3 Conclusion.....	238
<i>Références</i>	<i>239</i>

VI-1 Introduction

Bien qu'un grand nombre d'études a été publié sur l'évolution de la Tg dans les films minces de polymères [1-14] ainsi que sur l'influence du CO₂ sur la Tg des polymères massiques [15-18], peu de recherches ont été faites concernant l'influence du CO₂ sur la Tg des films minces. L'un des rares travaux sur ce sujet a été réalisé par Yang et al. [19] sur des films minces de PLGA exposés ex-situ à différentes pressions de CO₂. Ils ont mesuré la Tg par AFM en utilisant la méthode de l'implantation des nanoparticules d'or sur la surface de film mince [20-21]. La conclusion de leurs observations est que la Tg de surface diminue fortement avec la pression d'exposition des films.

De nos jours, vu l'évolution et la multiplication des utilisations des films minces ainsi que les applications de ces films en interaction avec le CO₂, il est intéressant d'explorer l'effet de l'exposition à du CO₂ sur la Tg des films minces.

Dans le chapitre III, nous avons étudié l'évolution de la Tg en fonction de l'épaisseur pour les films minces de PS non exposés à du CO₂. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'étude des films gonflés au CO₂. Deux objectifs principaux seront traités. Le premier consiste à étudier par ellipsométrie l'évolution de transitions vitreuses détectées dans ces films après exposition au CO₂-sc. Une première rampe en température sera donc effectuée lors de la mesure ellipsométrique pour la détermination des différentes Tg dans les films. Le second objectif de ce chapitre est de suivre l'évolution de l'épaisseur et de la Tg dans les films gonflés après relaxation du film à la suite d'un recuit sous vide. Cela nous permettra de voir si ces films reviennent, ou non, vers leurs états initiaux d'avant exposition.

VI-2 Résultats et discussions

VI-2-1- Evolution de la Tg dans les films minces gonflés au CO₂

Nous avons déjà vu dans le chapitre III que la Tg évolue en fonction de l'épaisseur en suivant l'équation de Keddie :

$$T_g(h) = T_g^{bulk} \left[1 - \left(\frac{A}{h} \right)^\varepsilon \right] \quad (Eq. VI-1)$$

Cette évolution est donnée dans la figure suivante figure VI-1 :

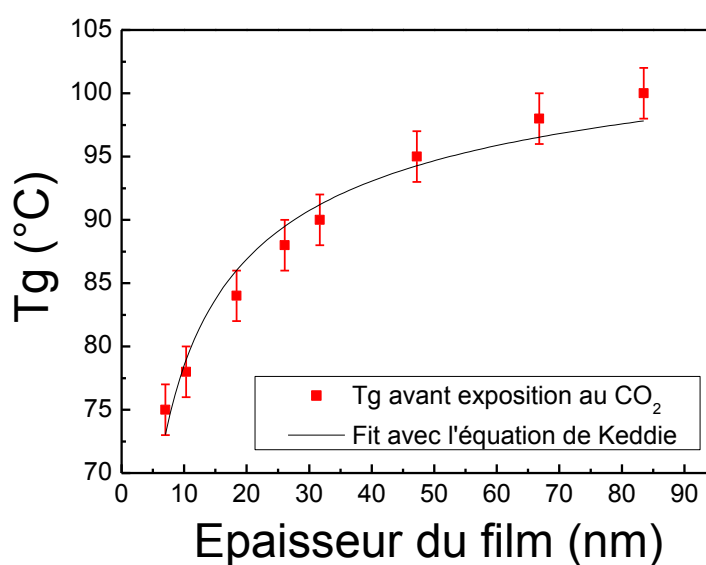


Figure VI-1: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur des films minces de PS. La ligne continue est l'ajustement des données expérimentales avec l'équation 1.

Dans le chapitre précédent (chapitre V), nous avons étudié le gonflement et le dégonflement des films minces de PS après exposition au CO₂ supercritique pendant 1 heure à 80 bars et 35°C. Nous avons montré que les films minces dégonflent au cours du temps en adoptant une cinétique qui dépend de la vitesse de dépressurisation de la cellule. Pour les films étudiés dans ce chapitre, l'exposition au CO₂ a été effectuée en suivant la même procédure décrite au chapitre V et en dépressurant rapidement la cellule (en 2 minutes). Nous avons donc choisi de laisser relaxés les films pendant deux semaines avant de faire cette étude. Nous avons effectué ce choix car le dégonflement commence à se stabiliser après cet intervalle de temps.

Après gonflement sous CO₂-sc, nous avons effectué une rampe en température sur les films pour suivre l'évolution de leur épaisseur par ellipsométrie. La procédure qui a pour objectif de déterminer la T_g est détaillée au chapitre III. La figure suivante (figure VI-2) représente l'évolution du paramètre Ψ en fonction de la température pour deux films d'épaisseur différente. L'évolution de leur épaisseur en fonction de la température est ensuite présentée. Les températures de transition se manifestent par des brusques changements de pente (voir chapitre III).

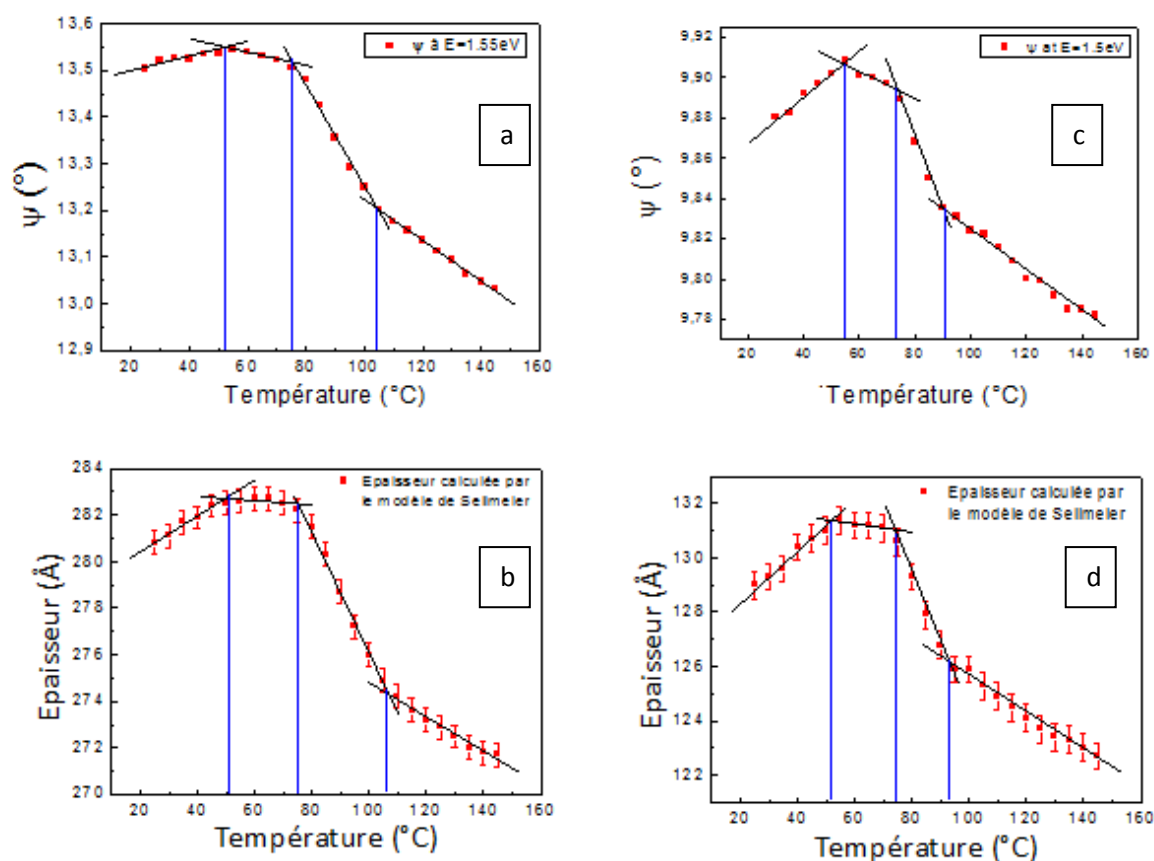


Figure VI-2: Transitions thermiques mesurées pour les films minces de PS lors de la première montée en température. L'évolution (a) de Ψ et (c) de l'épaisseur du film gonflé d'épaisseur initiale 28nm en fonction de la température. (b) et (d) respectivement les mêmes choses pour un film gonflé d'épaisseur initiale 12.9nm.

Nous identifions clairement que les deux films présentent le même comportement même si leurs épaisseurs sont sensiblement différentes. Nous remarquons en plus l'existence de trois ruptures de pentes qui sont quasiment indépendantes de l'épaisseur initiale du film. Les différentes transitions vitreuses qui en découlent sont reportées à la figure VI-3 pour toute une gamme d'épaisseur allant de 7 à 85 nm.

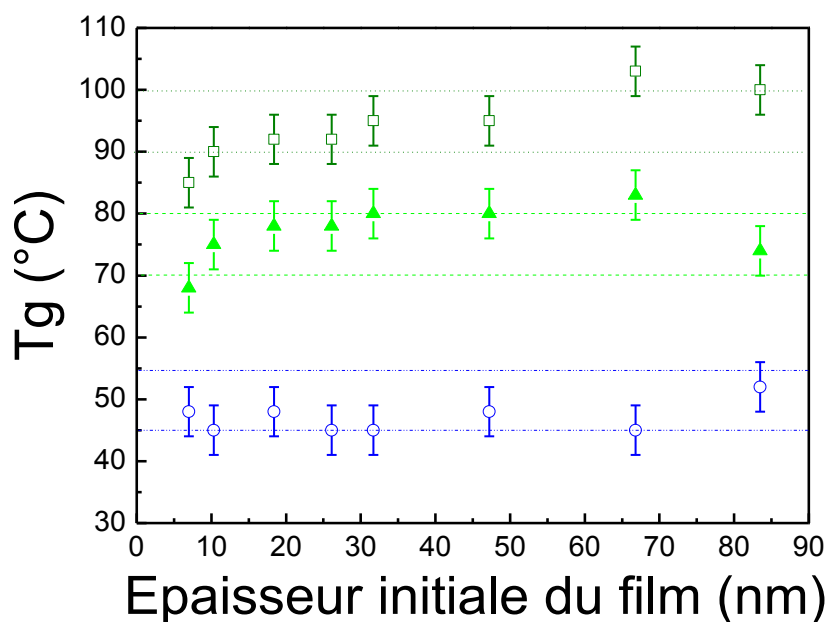


Figure VI-3 : Evidence de l'existence de trois Tg dans le film gonflé au CO₂ pour différentes épaisseurs initiales de film.

Au début de la rampe de chauffage, tant que la température est loin d'une transition, nous observons une dilatation thermique ordinaire qui se manifeste par une faible augmentation d'épaisseur (figure VI-2b et VI-2d). La première transition, située entre 45-55°C, est attribuée à une diminution de Tg indépendante de l'épaisseur du film. Cette déviation de la Tg pourrait s'expliquer par la présence de molécules ou de clusters de CO₂ piégés dans le film (voir chapitre IV) qui entraîne l'effet de plastification dans la zone gonflée. La deuxième transition, entre 70-80°C, est attribuée au début du dégonflement du film de PS. C'est clairement la température à laquelle l'épaisseur commence à diminuer en raison du mouvement des chaînes dans l'état caoutchouteux. Les films qui présentent sans doute une structure poreuse après gonflement ont tendance à relaxer. La dernière transition autour de 90-100°C correspond à la Tg généralement signalée pour l'état massif du PS. La raison de l'existence de cette transition vitreuse « bulk » n'est pas claire. Nous pouvons simplement supposer que pendant l'effondrement de la mousse une partie du polymère

recupère l'état massif qui permettra la signature de cette transition. Sinon, cette dernière transition peut résulter d'une couche en contact avec le substrat qui a une mobilité réduite proche de celle du « bulk », en raison d'interactions importantes entre le polymère et le substrat.

VI-2-2 Evolution des films minces gonflés après recuit sous vides

Malgré le consensus parmi les nombreuses mesures, une question fondamentale persiste dans la littérature concernant la contribution de la préparation des échantillons sur les valeurs de T_g mesurées [22]. Cette contribution du processus est très difficile à enlever sans un temps et une température de recuit conventionnel [23-24]. Dans notre étude, l'exposition au CO_2 -sc qui a gonflé les films pourrait contribuer à effacer ces effets persistants du spin-coating. C'est pourquoi, après la première rampe de chauffage, tous les films ont été recuits sous vide à 160°C pendant 24 heures afin de déterminer si les films peuvent désormais atteindre un état d'équilibre avec ce traitement thermique. Après cette procédure de recuit, nous avons de nouveau effectués les mesures ellipsométrique pour suivre l'évolution de l'épaisseur de ces films et ainsi déterminer leurs transitions vitreuses. La figure suivante (figure VI-4) montre l'évolution en épaisseur en fonction de la température de deux films gonflés ayant subi deux rampes en température (1^{ère} rampe pour l'obtention des T_g s du film gonflé, et 2^{ème} rampe lors du recuit sous vide à 160°C et pendant 24h).

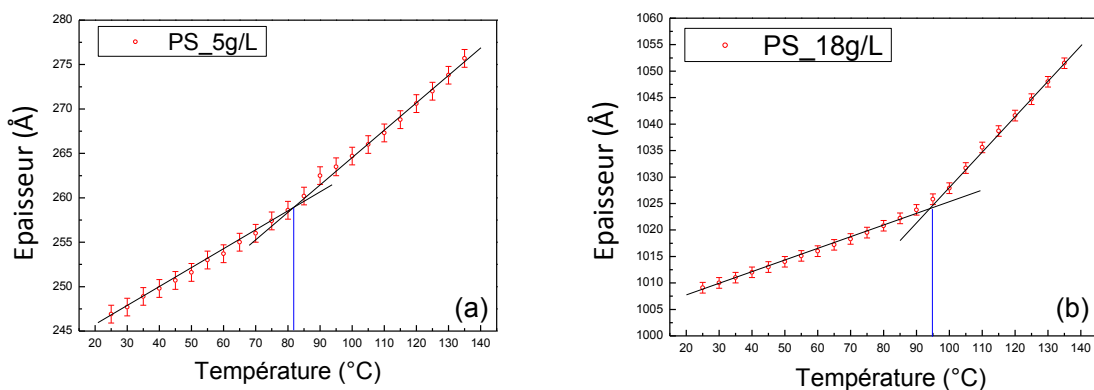


Figure VI-4 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la température de deux films gonflés d'épaisseur initiale (a) 24nm et (b) 101nm, après 2 rampes en température.

Nous remarquons après ce recuit que les films sont totalement dégonflés et présentent des épaisseurs très proches de celles avant exposition au CO₂. La figure VI-4 montre que seule une transition est récupérée au lieu des trois Tg observées sur les films gonflés. Comme le film revient à son épaisseur de départ (avant exposition), nous identifions cette Tg mesurée à celle du même film avant exposition. Pour bien valider ce point, nous comparons à la figure VI-5, l'évolution des Tg des films après le recuit et avant toute exposition au CO₂.

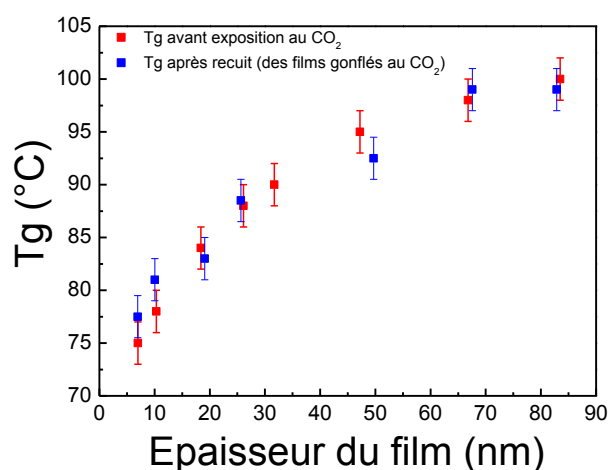


Figure VI-5 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'épaisseur des films de PS gonflés après la 2^{ème} rampe en température (recuit sous vide à 160°C et pendant 24h).

Nous observons une concordance entre les valeurs mesurées avant et après exposition pour des films recuits. La transition après exposition et après recuit suit également une loi de type Keddie qui dépend de l'épaisseur initiale du film. Cette dépendance à l'épaisseur suite à divers stimuli subis par le film (température, pression, solvant) est frappante. Nous pouvons déduire de nos mesures de T_g que les effets de confinement sont toujours présents pour les films étudiés en température et sous pression. L'effet de confinement dans les films minces est un concept générique qui est mis en avant quand une déviation des propriétés physiques du polymère par rapport à celles observées dans le massif se manifeste. La relation entre l'effet de confinement et la structure réelle des films fait encore débat, mais la contribution respective des deux interfaces (surface libre avec l'air et interface avec le substrat) a été mieux appréhendée dans des publications récentes. La surface libre a été signalée comme étant la principale cause de la réduction de la T_g [25]. Ceci est illustré par des expériences récentes qui mettent en évidence que la dépression de la T_g est plus forte pour des films minces autosupportés que pour les mêmes films déposés sur un substrat de silicium. D'un autre côté, l'existence d'une couche de PS liée au substrat de Si a été aussi mise en évidence [26-27]. Fujii et al. [27] ont effectué des expériences sur le rinçage des films minces de PS au toluène. Ils ont mis en évidence que la présence d'une couche de PS irréversiblement adsorbée (qui ne peut pas être éliminée) sur les substrats de Si avec et sans couche native de SiO_2 . Cette couche liée est fixée au substrat pendant le début du processus de dépôt et dépend de la concentration du PS dans la solution par rapport à la concentration de recouvrement C^* [28]. La compétition des forces agissant aux deux interfaces et les contraintes induites sur les autres chaînes PS induisent les propriétés de la couche mince. Ainsi, nous pouvons représenter le film par un modèle à trois couches constitué d'une couche de surface mobile au-dessus du film couplée hydro-dynamiquement à la couche inférieure en contact avec le substrat avec, entre les deux, une couche de type « bulk » [29-31]. Pendant le processus de recuit et

d'exposition sous haute pression, les interfaces complexes entre ces couches évoluent de manière couplée. Cette structure stratifiée au sein des films minces de PS est censée être la force motrice majeure restaurant la dépendance en épaisseur de la Tg. Les interfaces des films sont à l'origine de «l'effet mémoire» qui ramène les chaînes de polymères dans un état confiné conduisant à une dépression de la Tg. Contrairement au cas du dépôt par spin-coating pour lequel une contrainte expérimentale est appliquée (rotation, évaporation rapide), dans le cas de l'exposition au CO₂-sc, le système revient à un état d'auto-confinement. Ce rétablissement de l'état confiné ressemble fortement à un effet de mémoire de forme observé dans d'autres systèmes polymères et composites. En perspectives, le traitement au CO₂ supercritique pourrait s'avérer un traitement fascinant pour d'autres systèmes tels que les nano-composites dont le confinement a également été étudié [32] pour assurer par exemple un meilleur effet de mémoire de forme.

VI-3 Conclusion

Nous avons montré précédemment l'évolution de la Tg dans les films minces non gonflés en fonction de leur épaisseur initiale. Dans ce chapitre, nous avons voulu suivre l'évolution de la Tg dans ces mêmes films après exposition et gonflement au CO₂-sc. Nous avons aussi voulu suivre l'évolution (épaisseur et Tg) des films gonflés après un recuit de 24h à 160°C sous vide. Ainsi, les films gonflés ont été soumis à deux rampes successives de chauffage. Lors de la première, nous avons pu mesurer trois Tg qui s'avèrent être quasiment indépendante de l'épaisseur du film. Suite à la deuxième rampe de chauffage (recuit sous vide), nous retrouvons les mêmes Tg que celles mesurées dans les films minces confinés avant exposition au CO₂. Les films regagnent en plus leur épaisseur mesurée avant gonflement. Ceci semble indiquer qu'il existe des forces de rappel qui ramène le film dans son état initial de « non équilibre » avec une dépression de Tg.

Références

- [1] Forrest, J. A., Dalnoki-Veress, K.; *The glass transition in thin polymer films*, *Advances in Colloid and Interface Science* 94 (2001) 167-196.
- [2] J. L. Keddie, R. A. L. Jones and R. A. Cory. *Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films*, *Europhysics Letters*, 27 (1), pp. 59-64 (1994).
- [3] Zhao W. et al., *Wetting properties of thin liquid polyethylene propylene films*, *Phys. Rev. Lett.*, 70 (1993) 1453.
- [4] Reiter G., *Dewetting of thin polymer films*, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 75.
- [5] Tsui, O. K. C.; Russell, T. P. and Hawker, C. J.; *Effect of interfacial interactions on the glass transition of polymer thin films*, *Macromolecules*, 34(16), 5535-5539, (2001).
- [6] Keddie, J. L.; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Faraday Discuss.* 1994, 98, 219.
- [7] Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; *Effect of polydispersity on surface molecular motion of polystyrene films*, *Macromolecules* 1997, 30, 6626.
- [8] Tanaka, K.; Taura, A.; Ge, S. R.; Takahara, A.; Kajiyama, T.; *Molecular weight dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film*, *Macromolecules* 1996, 29, 3040.
- [9] D.S.Fryer, R.D.Peters, E.J.Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F.Nealey, C.Cwhite, W.Wu, *Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness*, *Macromolecules*, 34, 5627 (2001)
- [10] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, J.R. Dutcher, *Effect of Free Surfaces on the Glass Transition Temperature of Thin Polymer Films*, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 4108.
- [11] G. Guérin, F. Mauger, and R.E. Prud'homme, *The adhesion of amorphous polystyrene surfaces below T_g* , *Polymer*, 44 (2003) 7477.
- [12] Ellison, C. J.; Torkelson, J. M.; *The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers*, *Nature Materials* (2003), 2, 695-700.
- [13] Forrest, J.A.; *A decade of dynamics in thin films of polystyrene: Where are we now?*, *Eur. Phys. J. E* (2002), 8, 261.
- [14] Thèse de Yousfi Mohamed, *La dynamique et Transition Vitreuse des Polymères Confinés dans des Domaines Nanométriques: dans les Nanomélanges et dans les Nanoparticules sur Substrat*, Université de Grenoble, Institut Polytechnique de Grenoble (2010).

- [15] R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, **Swelling and sorption in polymer–CO₂ mixtures at elevated pressures**, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 25 (1987) 2497.
- [16] Condo, P. D.; Johnston, K. P.; **In situ measurement of the glass transition temperature of polymers with compressed fluid diluents**, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1994, 32, 523-533.
- [17] R.G. Wissinger, M.E. Paulaitis, **Glass transitions in polymer/CO₂ mixtures at elevated pressures**, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 29 (1991) 631.
- [18] Wang and I; C. Sanchez. **Welding immiscible polymers with a supercritical fluid**, *Langmuir* 2007, 23, 12192-12195.
- [19] Y.Yang, L.J.Lee, **Subcritical CO₂ Assisted Polymer Surface Engineering at Low Temperatures**, *Materials Research Society Proceedings / Volume 843 / 2004*.
- [20] V.M. Rudoy, O.V. Dement'eva, I.V. Yaminskii, V.M. Sukhov, M.E. Kartseva and V.A. Ogarev, **Metal nanoparticles on polymer surfaces: 1. a new method of determining glass transition temperature of the surface layer**, *Colloid Journal*, 64, 746 (2002).
- [21] J.H. Teichroeb and J.A. Forrest, **Direct imaging of nanoparticle embedding to probe viscoelasticity of polymer surfaces**, *Phys. Rev. Lett.* 91, 016104/1 (2003).
- [22] Y Grohens, L Hamon, G Reiter, A Soldera, Y Holl, **Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films**, *Europ. Phys. J. E*, 8, 217 (2002).
- [23] A. N. Raegen, M. Chowdhury, C. Calers, A. Schmatulla, U. Steiner, and G. Reiter, **Aging of thin polymer films cast from a near-theta solvent**, *Phys. Rev. Lett.* 105, 227801 (2010).
- [24] K. R. Thomas, A. Chenneviere, G. Reiter, and U. Steiner, **Nonequilibrium behavior of thin polymer films**, *Phys. Rev. E* 83, 021804 (2011).
- [25] O. Baumchen, J. D. McGraw, J. A. Forrest, and K. Dalnoki-Veress, **Reduced glass transition temperatures in thin polymer films: Surface effect or artifact?**, *Phys. Rev. Lett.*, 109, 055701 (2012).
- [26] Napolitano, S.; Wubbenhorst, M.; **The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale**, *Nature Commun.* 2, 260. (2011).
- [27] Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach, H. Atarashi, K. Tanaka, and O. Tsui, **Affinity of polystyrene films to hydrogen-passivated silicon and its relevance to the T_g of the films**, *Macromolecules*, Vol. 42, 2009, pp. 7418-7422
- [28] Vignaud, G.; Bardeau, J.-F.; Gibaud, A.; Grohens, Y.; **Multiple glass-transition temperatures in thin supported films of isotactic PMMA as revealed by enhanced Raman scattering**, *Langmuir* 2005, 21, 8601.

- [29] Wang, Y.J. and Tsui, O.K.C., *Unconventional spinodal surface fluctuations on polymer films*, *Langmuir*, 2006, 22: 1959.
- [30] Peng, D., Yang, Z. and Tsui, O.K.C., *Method to measure the viscoelastic properties of nanometer entangled polymer films*, *Macromolecules*, 2011, 44: 7460.
- [31] Yang, Z., Clough, A., Lam, C.H. and Tsui, O.K.C., *Glass transition dynamics and surface mobility of entangled polystyrene films at equilibrium*, *Macromolecules*, 2011, 44: 8294.
- [32] Tran Tuan Anh, Sylvère Saïd, and Yves Grohens. *Nanoscale characteristic length at the glass transition in confined syndiotactic poly (methyl methacrylate)*, *Macromolecules* 38.9 (2005): 3867-3871.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de notre thèse était de contribuer à la littérature existante sur l'évolution des propriétés physiques des films ultraminces de polystyrène. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur, de la densité électronique, de l'indice de réfraction et de la température de transition vitreuse dans ces films ultraminces par réflectivité des rayons X et ellipsométrie spectroscopique avant et après exposition au CO₂ supercritique.

L'étude bibliographique nous a montré que malgré un grand nombre de travaux dédiés à ce sujet, de nombreux points de controverse persistent ! Concernant l'étude des films minces en interaction avec le CO₂, nous avons pu constater l'intérêt qui a été porté pour le gonflement dû à l'absorption du CO₂ dans les films minces. La quantité du CO₂ absorbée en fonction de la pression est alors déterminée. La nature et la cause du gonflement anormal et la localisation du CO₂ dans le film demeurent l'un des plus grands sujets de débat (excès de CO₂ à la surface du film, excès de CO₂ à l'interface avec le substrat, distribution homogène de CO₂ dans tout le film,...).

Ce travail de thèse a cherché à apporter quelques éléments de réponse sur différents points sujets à caution identifiés dans l'étude bibliographique contenue dans cette thèse.

En premier lieu, dans le deuxième chapitre, nous avons présenté le PS étudié et nous avons décrit la procédure de la préparation des films minces. Une attention particulière a été prêté au solvant choisi en menant une étude comparative entre deux solvants. Les résultats montrent que le toluène est un meilleur solvant que le xylène pour le PS. Nous avons ensuite présenté les différents traitements de surfaces utilisés pour le nettoyage des substrats de Si : à savoir le traitement HF et le traitement Piranha. La technique de dépôt utilisée, le spin-

coating, a été décrite. Par la suite, nous avons présenté les deux techniques de caractérisation dont nous avons eu recours durant ce travail de thèse : la réflectivité des rayons X et l'ellipsométrie spectroscopique.

Dans le chapitre III, nous avons pu montrer, par le biais des mesures de la densité et de l'indice de réfraction des films de PS d'épaisseur allant de 6 à 150 nm par RRX et d'ellipsométrie, que la densité et l'indice de réfraction augmentent quand l'épaisseur initiale du film ultramine diminue. Nous avons ensuite corrélé l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie à la densité électronique du film déterminée par RRX, et ce à partir de la relation de Sellmeier reliant ces deux paramètres. Cette corrélation nous a permis d'appuyer le résultat précédemment trouvé. Nous avons, en outre, mis en évidence la diminution de la T_g lorsqu'on diminue l'épaisseur des films de PS par ces deux techniques de mesure. Cette diminution suit parfaitement les équations de Keddie qui a été le premier à observer ce phénomène. Enfin, nous avons essayé de relier les deux résultats majeurs de ce chapitre, à savoir l'augmentation de la densité corrélée à la diminution de la T_g lorsque l'épaisseur du film diminue, et ce en terme de l'évolution de la taille du volume libre dans le film.

Dans le chapitre IV, nous avons présenté la première étude des rayons X in situ du gonflement des films minces de polystyrène confinés d'épaisseur initiale de 7 et 17 nm en fonction de la pression de CO_2 . Nous avons montré un résultat déjà prouvé par d'autres groupes, à savoir que ces films peuvent considérablement gonfler lorsqu'ils sont exposés à du CO_2 proche de l'état supercritique. Nous avons montré qu'à l'approche de l'état supercritique du CO_2 , le contraste entre la densité électronique du film de PS gonflé et celle du CO_2 dans la cellule est perdu. Cela permet de conclure que les molécules de CO_2 sont distribuées de manière homogène dans le film et pas seulement à la surface et/ou à l'interface. Un gradient de gonflement exceptionnel dans les films ultraminces est mesuré et expliqué par l'existence d'une pression de transition vitreuse $P_g(h)$ qui dépend de l'épaisseur. Ce comportement est

similaire à l'observation de la température de transition vitreuse T_g (h) lorsque les films confinés sont étudiés en fonction de la température. Après dépressurisation de la cellule, nous avons eu la preuve que le film reste gonflé à la suite du stockage d'un excès de molécules de CO_2 dedans. En utilisant l'équation de Laplace, nous avons déduit que le CO_2 est piégé dans des bulles de rayon de l'ordre de 0.25 nm après la dépressurisation de la cellule.

Dans le chapitre V, Nous avons effectué des mesures de RRX pour suivre le gonflement et la stabilité de films de PS gonflés après exposition au CO_2 -sc pour différentes épaisseurs. Nous avons trouvé que les films minces présentent une plus grande capacité de gonflement et de dégonflement au cours du temps que les films épais. Cet effet est fortement dépendant du taux de dépressurisation. La dépressurisation rapide augmente considérablement non seulement le gonflement du film mais aussi la cinétique de dégonflement au cours du temps. Suite à la dépressurisation rapide, les films sont dans un état métastable qui permet encore la mobilité des chaînes de polymère pour la relaxation. D'autre part, les films dépressurisés lentement sont plus dans un état vitreux qui bloque le mouvement des chaînes de polymère. Nous avons ainsi montré que nous pouvons régler la capacité de gonflement et la stabilité des films PS non seulement par variation de la pression à l'intérieur de la cellule, mais aussi en faisant varier la vitesse ou le temps de dépressurisation de la cellule.

Dans le dernier chapitre, nous avons suivi l'évolution de la T_g dans des films minces de PS après exposition et gonflement au CO_2 -sc. Nous avons pu mesurer trois T_g qui s'avèrent être quasiment indépendantes de l'épaisseur du film. La première transition, située entre 45-55°C, est attribuée à la présence de molécules ou de clusters de CO_2 piégés dans le film qui entraîne l'effet de plastification dans la zone gonflée. La deuxième transition, entre 70-80°C, est attribuée au début du dégonflement du film de PS. C'est clairement la température à laquelle l'épaisseur commence à diminuer en raison du mouvement des chaînes

dans l'état caoutchouteux. La dernière transition autour de 90-100°C pourrait résulter d'une couche en contact avec le substrat qui a une mobilité réduite proche de celle du « bulk », en raison d'interactions importantes entre le polymère et le substrat. Par ailleurs, nous avons suivi l'évolution (épaisseur et T_g) des films gonflés après un recuit de 24h à 160°C sous vide. Suite à ce recuit, nous avons retrouvé les mêmes T_g que celles mesurées dans les films minces confinés avant exposition au CO₂. Les films regagnent en plus leur épaisseur mesurée avant gonflement. Nous avons expliqué ceci par l'existence de forces de rappel qui ramènent le film dans son état initial de « non équilibre » avec une dépression de T_g .

En perspectives de ce travail, des mesures de RRX à faible énergie (de l'ordre de 10²eV) pourraient aider à vérifier le phénomène de la diminution de la densité dans les films ultraminces. En effet, le plateau de réflexion totale étant beaucoup plus large que celui dans cas de la RRX haute énergie (8KeV), il serait possible d'observer le q_c du PS même pour des épaisseurs très faibles (contrairement à notre cas où on ne peut plus observer le q_c du PS pour des épaisseurs inférieures à 35nm). Des mesures d'annihilation de positron seraient très efficaces pour constater l'évolution de la densité dans les films minces de polymère. Cette technique qui mesure le volume libre dans les films pourrait être l'une des techniques les plus fiables pour ce genre de mesure. Des mesures d'IR pourraient aussi être faites pour vérifier l'éventuelle existence d'une organisation particulière des chaînes de PS dans les films ultraminces et qui serait à l'origine de cette augmentation de densité et cette diminution de la T_g (organisation des groupements phényl par exemple).

Concernant la partie de l'étude des films minces en interaction avec le CO₂, il semble intéressant d'étudier le gonflement d'autres films de PS de masse moléculaire différente pour voir l'effet de cette masse. D'autres polymères pourraient aussi être étudiés afin de trouver le

polymère qui conserve la plus grande quantité de CO₂ piégé dans les films. Cela peut servir dans des applications très importantes telles que le stockage du CO₂.

ANNEXE 1

Modèle de calcul des courbes mesurées par RRX du PS

Afin de déterminer le meilleur modèle d'ajustement des courbes de la RRX, nous essayons ici d'en ajuster une relative à un film de PS d'épaisseur 20.5 nm déposé par spin-coating sur un substrat de Si traité HF. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre II, le traitement HF élimine la couche de Silice native (SiO_2). Ainsi, dans toute la procédure qui suit, nous allons utiliser dans les paramètres de l'ajustement une même couche de Si (le substrat) sans couche de SiO_2 . Puis, nous allons ajouter une couche de PS sur le substrat et nous laissons ajuster principalement trois paramètres : la densité, la rugosité et l'épaisseur. Nous allons procéder à la finition du calcul en ajoutant des couches de PS jusqu'à obtenir le meilleur ajustement. Dans ce qui suit, nous commençons par un modèle à une seule couche de PS.

A1-1- Modèle à une couche de Polystyrène

Dans ce modèle nous considérons une seule couche en plus du substrat de Si : celle du polystyrène. Ce modèle suppose donc que la densité du polystyrène est constante dans tout le film (figure A1-1).



Figure A1-1 : Présentation du modèle à une couche de PS

Avant de commencer l'ajustement à l'aide du programme Reflect5, nous fixons les paramètres dont nous connaissons les valeurs (mentionnés par * dans le tableau A1-1) et nous laissons libre le reste des paramètres. Ce qui nous permet d'obtenir la courbe calculée de la figure A1-2, ainsi que les paramètres donnés dans le tableau A1-1:

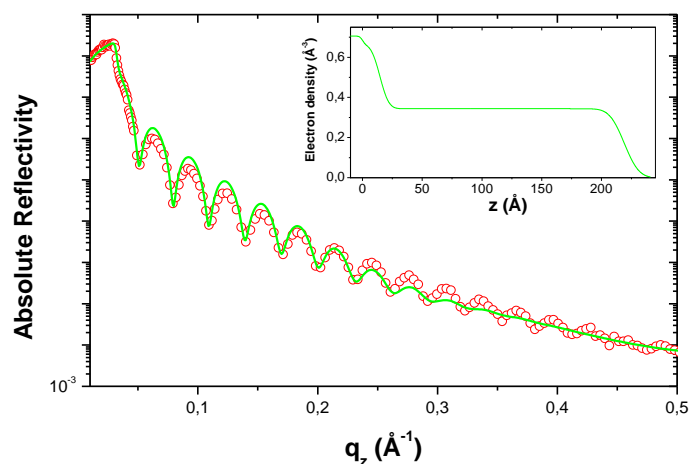


Figure A1-2 : a- Courbe expérimentale de réflectométrie pour un film de PS de 20.5nm d'épaisseur (rouge) et courbe calculée par le modèle à une couche de PS (vert). b- Profil de densité électronique associé à ce calcul.

Couche	Densité (e/Å ³)	Rugosité (Å)	Epaisseur (Å)
Si	0.706*	2	Semi infini
PS 1	0.344	9.7	205.5

(* : Paramètre maintenu fixe pendant le calcul).

Tableau A1-1 : Paramètres du calcul par le modèle à une couche de PS.

Ainsi, nous constatons qu'avec ce modèle, l'un des paramètres qui est la rugosité de surface, a tendance à augmenter rapidement et nous n'avons pas pour autant un bon ajustement.

Dans le modèle suivant nous ajoutons donc une 2^{ème} couche de PS.

A1-2- Modèle à deux couches de Polystyrène

Dans ce modèle nous considérons deux couches en plus du substrat de Si. Nous reprenons le même modèle précédent et nous y ajoutons une couche de PS2 à l'interface Si-PS1. Cette couche ajoutée a une densité différente de la 1^{ère}. Son épaisseur est beaucoup plus faible tout en maintenant la même épaisseur totale du film de polystyrène (figure A1-3).

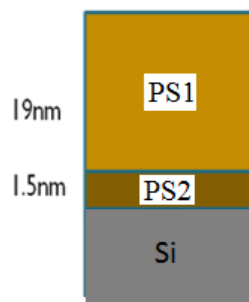


Figure A1-3 : Présentation du modèle à deux couches de PS

De la même manière que pour le 1^{er} modèle, nous obtenons les paramètres donnés dans le tableau A1-2 ainsi que la courbe calculée suivante (figure A1-4) :

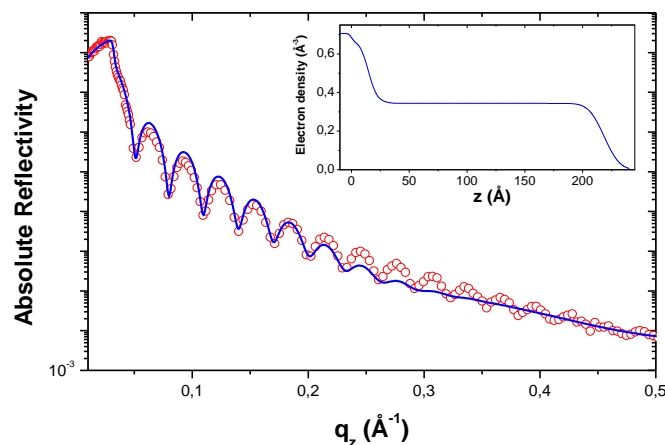


Figure A1-4 : a- Courbe expérimentale de réflectométrie pour un film de PS de 20.5nm d'épaisseur (rouge) et courbe calculée par le modèle à deux couches de PS (bleu). b- Profil de densité électronique associé à ce calcul.

Couche	Densité ($e/\text{\AA}^3$)	Rugosité (\AA)	Epaisseur (\AA)
Si	0.706*	2	Semi infini
PS2	0.366	5	15
PS1	0.344	10.6	190

(* : Paramètre maintenu fixe pendant le calcul)

Tableau A1-2 : Paramètres du calcul par le modèle à deux couches de PS.

Nous constatons la même chose avec ce modèle, la rugosité de surface (donc de la couche PS1) augmente rapidement lors de l'ajustement. Ainsi, nous parvenons à une solution meilleure que celle obtenue précédemment, mais tout en restant avec un résultat insuffisant pour annoncer un bon ajustement.

Ajoutons encore une couche de PS pour améliorer le fit.

A1-3- Modèle à trois couches de Polystyrène

Par la même démarche, nous considérons trois couches en plus du substrat de Si. C'est à l'interface PS-air que nous ajoutons une 3^{ème} couche au modèle précédent (à deux couches de PS), tout en maintenant toujours la même épaisseur totale du film de PS. Ce modèle prend en compte une variation décroissante de la densité de PS entre ces trois zones: $\rho_{PS2} > \rho_{PS1} > \rho_{PS3}$ (figure A1-5).

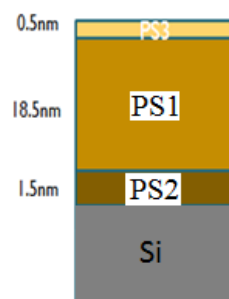


Figure A1-5 : Présentation du modèle à trois couches de PS

Après ajustement, nous obtenons les paramètres mentionnés dans le tableau A1-3 et la courbe calculée suivante (figure A1-6) :

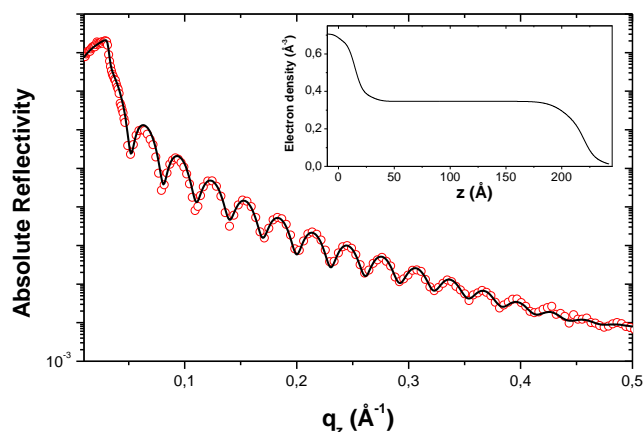


Figure A1-6 : a- Courbe expérimentale de réflectométrie pour un film de PS de 20.5nm d'épaisseur (rouge) et courbe calculée par le modèle à 3 couches de PS (noir). b- Profil de densité électronique associé à ce calcul.

Couche	Densité (e ⁻ /Å ³)	Rugosité (Å)	Epaisseur (Å)
Si	0.706*	2	Semi infini
PS2	0.398	5	14.1
PS1	0.344	17.1	185
PS3	0.091	5.6	5.9

(* : Paramètre maintenu fixe pendant le calcul).

Tableau A1-3 : Paramètres du calcul par le modèle à trois couches de PS.

Avec ce modèle, nous arrivons, enfin, à bien ajuster notre courbe de réflectométrie.

En plus du bon résultat de l'ajustement que nous venons de réaliser avec ce modèle, ce dernier nous paraît physiquement acceptable. Il prend en compte une variation de densité décroissante : une 1^{ère} zone la plus dense due au repliement des chaînes de polystyrène à l'interface (avec le substrat interaction avec le substrat) et une 3^{ème} zone très peu dense due à la dispersion des queues des chaînes à la surface extérieure du film mince (surface libre) (figure A1-7).

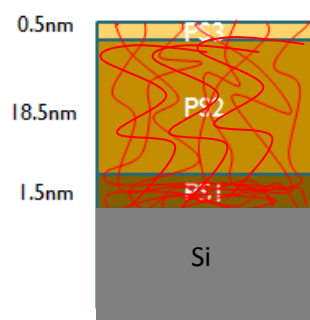


Figure A1-7 : Disposition des chaines de PS (en rouge) dans le modèle à trois couches

Nous adoptons donc ce modèle à trois couches de PS pour ajuster nos courbes de RRR sur les films minces de PS.

ANNEXE 2

Modèle de calcul des courbes mesurées par ellipsométrie du PS: modèle de Sellmeier

Comme nous l'avons déjà annoncé précédemment, il faut être prudent avec les paramètres du modèle ellipsométrique choisi. Le modèle de Sellmeier ayant trois paramètres, il nous faut trouver un meilleur ajustement tout en gardant un sens à ces paramètres.

Pour ce faire, nous avons procédé par étape. Nous avons commencé par des multi-fits avec ce modèle (Sellmeier Transparent) tout en laissant libres les trois paramètres : A, B et λ_0 . Nous avons supposé qu'il n'y a pas de couche de silice native à l'interface substrat de Si et film de PS. Cette hypothèse est justifiée par le fait que nous avons traité nos substrats avec un traitement HF avant le dépôt des films par spin-coating. Cette procédure a pour effet d'éliminer la couche de SiO₂ native (voir chapitre II).

Les résultats des «multi fit» sont présentés dans le tableau A2-1 suivant:

Echantillons Traités HF	Angles du multi-fits (°)			Epaisseur (Å)		Indice de réfraction						χ^2
						n (λ)			Paramètres de l'équation de Sellmeier			
	65	70	75	SiO ₂	PS	400 nm	605 nm	800 nm	A	B	λ ₀ (nm)	
Sol 1.5 g/L	X	X	X	--	61	1.8	1.788	1.784	1.8844	1.2816	94.39	0.191
Sol 3 g/L	X	X	X	--	121	1.710	1.696	1.693	2.7215	0.1319	236.97	0.105
Sol 4 g/L	X	X	X	--	168	1.684	1.664	1.660	2.5401	0.1971	230.08	0.161
Sol 5 g/L	X	X	X	--	217	1.661	1.641	1.636	2.4490	0.2076	230.24	0.254

Sol 7.5 g/L	X	X	X	--	353	1.661	1.637	1.630	2.3012	0.3319	208.97	0.293
Sol 10 g/L	X	X	X	--	484	1.646	1.619	1.612	2.1609	0.4091	201.67	0.857
Sol 15 g/L	X	X	X	--	768	1.625	1.594	1.587	2.1033	0.3843	213.15	0.650
Sol 20 g/L	X	X	X	--	1107	1.626	1.588	1.578	1.7983	0.6523	190.67	0.701
Sol 25 g/L	X	X	X	--	1494	1.631	1.591	1.579	1.4433	1.0050	166.81	1.099

Tableau A2-1: Epaisseur et indice de réfraction des films de PS sur substrat traité HF. Les valeurs des 3 paramètres A, B et λ_0 qui donnent l'indice de réfraction à partir du modèle de Sellmeier Transparent sont détaillées.

Nous pouvons remarquer que les épaisseurs obtenues dans ce calcul évoluent de manière logique puisque nous nous attendons à une augmentation de l'épaisseur du film lorsque la concentration de PS dans la solution augmente. Nous observons également que l'indice de réfraction du film est plus grand quand le film est plus mince. Cependant les trois paramètres A, B et λ_0 étant libres lors de l'ajustement il importe de prendre ces résultats avec prudence. Nous savons que dans le cas où nous avons plusieurs paramètres dans l'ajustement, il n'est pas souhaitable de les laisser tous libres. La raison est simple : il est fort probable que les valeurs obtenues n'aient aucune signification physique (ou bien il sera difficile de leurs donner une signification). Ce cas se pose ici, nous ne pouvons pas expliquer la variation du paramètre A par exemple.

Ainsi dans l'expression de l'indice de réfraction du modèle de Sellmeier Transparent :

$$n^2(\lambda) = A + B \frac{\lambda^2}{[\lambda^2 - \lambda_0^2]}$$

Nous pouvons fixer le paramètre A durant l'affinement (en prenant la valeur du PS en volume, soit: A=1). Nous obtenons le tableau des résultats suivant (tableau A2-2) :

Echantillons Traités HF	Angles du multi-fits (°)			Epaisseur (Å)		Indice de réfraction						χ^2
						n (λ)			Paramètres de l'équation de Sellmeier			
	65	70	75	SiO ₂	PS	400 nm	605 nm	800 nm	A (fixe)	B	λ ₀ (nm)	
Sol 1.5 g/L	X	X	X	--	61	1.803	1.792	1.789	1	2.1827	70.41	0.191
Sol 3 g/L	X	X	X	--	122	1.696	1.664	1.654	1	1.6948	124.22	0.127
Sol 4 g/L	X	X	X	--	170	1.672	1.636	1.624	1	1.5924	134.58	0.198
Sol 5 g/L	X	X	X	--	218	1.655	1.619	1.608	1	1.5414	135.38	0.302
Sol 7.5 g/L	X	X	X	--	355	1.661	1.624	1.613	1	1.5557	135.70	0.353
Sol 10 g/L	X	X	X	--	483	1.645	1.606	1.594	1	1.4931	141.27	1.233
Sol 15 g/L	X	X	X	--	767	1.628	1.583	1.569	1	1.4089	152.78	1.743
Sol 20 g/L	X	X	X	--	1106	1.631	1.588	1.575	1	1.4296	148.66	1.317
Sol 25 g/L	X	X	X	--	1490	1.635	1.592	1.579	1	1.4437	147.98	1.286

Tableau A2-2 : Epaisseur et indice de réfraction des films de PS sur substrat traité HF. Les valeurs des 2 paramètres B et λ_0 qui donnent l'indice de réfraction à partir du modèle de Sellmeier Transparent sont détaillées. Le paramètre A est fixé à sa valeur initiale A=1.

La variation de l'épaisseur des films en fonction de la concentration du PS en solution évolue là encore dans le bon sens (augmentation de l'épaisseur quand la concentration augmente). La variation de l'indice de réfraction du film de PS diminue lorsque l'épaisseur du film augmente jusqu'à atteindre la valeur du PS en volume à chaque longueur d'onde.

N'oublions pas que dans les deux calculs précédents nous avons considéré l'absence de la couche de silice native en raison du traitement HF sur le substrat. Une question se pose

donc : Est-il vrai qu'il n'y a pas de couche de silice ? N'est-il pas possible qu'elle se forme après le traitement HF et avant le dépôt du film par spin-coating ou même après le dépôt du film?

Pour répondre à cette question nous avons décidé de refaire le même calcul (multi fit à partir du modèle de Sellmeier) mais en introduisant une couche de silice dans le calcul. Ne connaissant pas l'épaisseur exacte de cette couche qui aurait pu se former, nous ajustons son épaisseur. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau A2-3:

Echantillons Traités HF	Angles du multi-fits (°)			Epaisseur (Å)		Indice de réfraction						χ^2
						n (λ)			Paramètres de l'équation de Sellmeier			
	65	70	75	SiO ₂	PS	400 nm	605 nm	800 nm	A (fixé)	B	λ ₀ (nm)	
Sol 1.5 g/L	X	X	X	0.3	61	1.807	1.797	1.794	1	2.20	67.35	0.191
Sol 3 g/L	X	X	X	3	119	1.703	1.664	1.654	1	1.70	125.18	0.127
Sol 4 g/L	X	X	X	2	168	1.674	1.637	1.626	1	1.5964	135.07	0.198
Sol 5 g/L	X	X	X	4	215	1.658	1.621	1.610	1	1.5457	136.60	0.303
Sol 7.5 g/L	X	X	X	0.4	354	1.661	1.625	1.614	1	1.5581	135.55	0.356
Sol 10 g/L	X	X	X	2	481	1.646	1.607	1.595	1	1.4966	140.93	1.231
Sol 15 g/L	X	X	X	0.1	767	1.628	1.583	1.569	1	1.4086	152.79	1.750
Sol 20 g/L	X	X	X	0.1	1106	1.631	1.588	1.575	1	1.4296	148.65	1.321
Sol 25 g/L	X	X	X	0.2	1490	1.635	1.592	1.580	1	1.4437	147.99	1.288

Tableau A2-3: Epaisseur et indice de réfraction des films de PS sur substrat traité HF. L'épaisseur de la couche de silice est calculée. Les valeurs des 2 paramètres B et λ_0 qui donnent l'indice de réfraction à partir du modèle de Sellmeier Transparent sont détaillées. Le paramètre A est fixé à sa valeur initiale A=1.

Nous constatons ici que les valeurs des épaisseurs de la couche de silice native obtenues à l'issu de ce calcul sont trop faibles : de quelques dixièmes d'Angströms à quelques Angströms. Cette valeur est trop faible. Ceci est absurde car la valeur habituelle de l'épaisseur de la couche de silice native est d'environ 1~2nm. Nous avons peut être une réponse à la question posée précédemment : nous pouvons supposer qu'il n'y a pas formation de couche de silice après traitement HF. Les résultats de deuxième tableau (tableau A2-2) sont donc les résultats à retenir dans cette étude.

Remarque : Nous avons aussi essayé de faire des multi fit à partir du modèle de Sellmeier avec trois couches de PS (même approche que celle utilisée dans les fit des courbe de RRX par le program Reflect15 (ANNEXE1)). Nous avons remarqué dans ce cas que si nous ajoutons une couche de silice native, nous obtenons des valeurs très convergentes de l'épaisseur de cette couche. Nous avons aussi constaté que l'épaisseur calculée de chaque couche de PS est très sensible à l'épaisseur initiale que nous devons entrer dans le programme de calcul. Nous présentons un tableau qui illustre les observations (tableau A2-4) :

<i>Valeurs entrées avant le calcul</i>				<i>Valeurs obtenues par le calcul</i>			
<i>Epaisseur (Å)</i>				<i>Epaisseur (Å)</i>			
	<i>PS</i>				<i>PS</i>		
<i>PS_{tot}</i>	<i>PS1</i>	<i>PS2</i>	<i>PS3</i>	<i>PS_{tot}</i>	<i>PS1</i>	<i>PS2</i>	<i>PS3</i>
<i>1110</i>	<i>5</i>	<i>1100</i>	<i>5</i>	<i>1106</i>	<i>6</i>	<i>1094</i>	<i>6</i>
<i>1110</i>	<i>30</i>	<i>1050</i>	<i>30</i>	<i>1105</i>	<i>25</i>	<i>1055</i>	<i>25</i>

Tableau A2-4 : Valeurs entrées avant calcul des épaisseurs des 3 couches de PS et valeurs obtenues par le calcul. La valeur totale du film est désignée par PS_{tot}

Nous pouvons remarquer que pour un film de même épaisseur totale, le fait de changer la valeur initiale entrée pour le calcul (pour chaque couche) change la valeur de l'épaisseur

obtenue par le calcul. Cette divergence dans les épaisseurs calculées nous incite à choisir un modèle à une seule couche qui s'avère plus performant.

ANNEXE 3

Publications

-1^{ère} publication

“In-situ x-ray reflectivity study of Polystyrene ultra-thin films swollen in Carbon dioxide”;
M. Souheib Chebil, G. Vignaud, Y. Grohens, O.Konovalov, M. K. Sanyal, T. Beuvier and A. Gibaud ; **Macromolecules**, (2012), **45**, 6611– 6617.

-2^{ème} publication

“Swelling Power law in swelling of ultra-thin polymer films”; M.Mukherjee, **M. Souheib Chebil**, Nicolas Delorme and Alain Gibaud ; **Polymer** (2013)

-3^{ème} publication

Publication dans un ouvrage international SPRINGER

A. Gibaud, **M. Souheib Chebil**, Thomas Beuvier, **X-ray Reflectivity**, chapitre 7 dans **Springer Series in Surface Sciences**, 51, 2013, pp 191-216.

En cours de soumission ou de préparation :

-4^{ème} publication

“Kinetics of Deswelling of Ultrathin Polystyrene Films Swollen in Supercritical Carbon Dioxide”; J. K. Bal, **M.Souheib Chebil**, T. Beuvier, G. Vignaud, Y. Grohens, M. K. Sanyal and A. Gibaud

-5^{ème} publication

“Confinement dependent swelling and recovered transition temperatures of supported thin PS films submitted to ScCO₂”; **M. Souheib Chebil**, G. Vignaud, J.K. Bal, T. Beuvier, A. Gibaud and Y. Grohens

-6^{ème} publication

“Probing relaxation transitions in ultrathin polymer films”; N. Delorme, **M. Souheib Chebil**, R. Busselez, , G. Vignaud, Y. Grohens, A. Gibaud.

-7^{ème} publication

“Study of polystyrene ultra-thin film density by X-ray reflectivity and ellipsometry”; **M. Souheib Chebil**, G. Vignaud, J.K. Bal, T. Beuvier, Yves Grohens and Alain Gibaud.

Thèse de Doctorat

Mohamed Souheib CHEBIL

Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsométrie en fonction de leur exposition à du CO₂

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'étudier in-situ et ex-situ l'interaction du dioxyde de carbone (CO₂) avec les films minces de polystyrène et les surfaces par deux techniques principales : la réflectivité des rayons X (RRX) et l'ellipsométrie.

Dans cette thèse, nous abordons l'étude des propriétés physiques de films de polystyrène (PS) à l'état confiné (films minces) et leur évolution lors de leur exposition à du CO₂ sous pression. Nous démontrons par RRX et par ellipsométrie sur les mêmes films que la densité et l'indice de réfraction augmentent quand l'épaisseur du film diminue. Nous confirmons la diminution de T_g pour des films de PS d'épaisseur inférieure à 100nm selon la loi empirique de Keddie et al [1]. Ces deux résultats pourraient signifier que les films ultraminces présentent une certaine organisation des chaînes.

Nous abordons ensuite le comportement des films ultra minces de PS exposés à du CO₂ en fonction de la pression de CO₂ par réflectivité de rayons X (RRX) faite au rayonnement synchrotron (ESRF ligne ID10B). Nous suivons in-situ le gonflement et le dégonflement du film mince d'épaisseur 7 nm lors de la pressurisation et la dépressurisation du CO₂. Par calcul de l'évolution de la densité électronique dans le film, nous mettons en évidence l'existence d'une pression de transition vitreuse P_g et d'un gonflement rémanent lié à la présence de molécules de CO₂ piégées dans le film [2].

Nous proposons par la suite une étude ex-situ par RRX du gonflement et de l'évolution au cours du temps des films de PS gonflés. Nous observons que les films minces présentent une plus grande capacité de gonflement et dégonflement au cours du temps par opposition aux films plus épais. Nous constatons que ce phénomène est fortement dépendant du taux de dépressurisation. En effet, nous constatons que la dépressurisation rapide renforce considérablement, non seulement le gonflement du film, mais aussi son dégonflement au cours du temps. Nous mettons alors en évidence que le taux de dépressurisation régit clairement l'état final des films gonflés, à savoir l'état métastable ou l'état vitreux.

Finalement, nous étudions l'influence du gonflement du film par le CO₂ sur l'évolution de la température de transition vitreuse. Cette étude est effectuée principalement par ellipsométrie. Nous montrons que ces films qui ne présentaient qu'une valeur unique de T_g avant exposition, présentent après exposition trois valeurs de T_g. En suivant l'évolution de l'épaisseur de ces films gonflés en fonction de la température, nous proposons des réponses qui peuvent expliquer les différentes T_g observées. En outre, nous mettons en évidence l'existence du CO₂ stocké dans les films. Après un recuit au dessus de 150°C, les films reprennent le même comportement qu'avant exposition au CO₂ qui est loin d'être l'état d'équilibre du polymère massique. Nous confirmons par ce fait l'existence de fortes forces de rappel dans les films ultraminces qui les ramènent vers leurs états initiaux de non équilibre. Ce résultat est à rapprocher de celui concernant l'évolution de la T_g due au confinement dans les films ultraminces avant exposition.

Mots clés :

Films ultraminces de polystyrène, réflectivité des rayons X, ellipsométrie, densité électronique, indice de réfraction, température de transition vitreuse, exposition à du CO₂, gonflement et stockage du CO₂.

Références :

[1] Keddie et al. *Europhysics Letters*, (1994), 27, 59-64.

[2] **M. Souheib Chebil**, G. Vignaud, Y. Grohens, O. Konovalov, M. K. Sanyal, T. Beuvier and A. Gibaud; *Macromolecules*, 2012, 45, 6616.